

① Veröffentlichungsnummer: 0 149 480

B1

@ EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

Paress # EP 149 480 [file///P1/File %25/humbers/1000-1989/1230%20Cyteo%20Industries%20Ino/1250-001sWOUS/parents%20and%20npM260c/st%20to/%20sPage 1, of 41

- 45 Veröffentlichungstag der Patentschrift:
- (21) Anmeldenummer: 85100244.4
- (2) Anmeldetag: 11.01.85

(g) Int. Ct.+: C 07 F 9/40, C 07 D 213/74, C 07 C 87/00, C 07 C 91/00, C 07 C 93/04, C 08 K 5/53, C 08 L 75/04, C 08 L 79/04, C 08 G 18/38

- (54) Phosphonsäuresalze.
- (30) Priorität: 14.01.84 GB 8401003 20.03.84 GB 8407226 09.07.84 GB 8417462 03.06.84 GB 8419791
- 43 Veröffentlichungstag der Anmeldung: 24.07.85 Patantblatt 85/30
- (5) Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung: 19.04.59 Patentblatt 83/16
- Benannte Vertragsstaaten: BE CH DE FR GB IT LI NL SE
- Entgegenhaltungen: EP-A-0 012 106 EP-A-0 057 668 EP-A-0 078 478 FR-A-2 399 433 GB-A-1 324 691

- Patentinhaber: CIBA- GEIGY AG, Klybeckstrasse 141, CH- 4002 Basel (CH)
- ② Erfinder: Clublay, Brian Gaorga, 7 Grean Villa Park, Wilmslow Cheshire STA SEJ (GB) (CB) William Communication of Carlot (CB) (Road, Hale Alfrinchen Cheshire WAIT SA/SEJ (Brinder: Buszard, David Lawitz, Dr., 30 Bridle Road, Woodford Cheshire SK (ToJ.) (GB) Erfinder: Richardson, Norman, 21 Gray Street, Middleton Minchaster MS 23 UF (GB)
- (4) Vertreter: Zumstain, Fritz, Dr., Bräuhausstrasse 4, D-8000 München 2 (DE)

149 480 B1

Annexung, Interhalb von seus Monsten nach der Bekenntendung des Binneises auf die Erteilung des europäischen Petents im Europäischen Fetentiblat kans geformann beim Europäischen Fetentibet kans der Begründen ein Europäischen Fetentibet worden bei stat geformann die Europäischen erteilnet worden bei stat Auftrag der Begründen erteilnet worden bei stat geformann die Europäischen erteilnet worden bei stat geformann der Europäischen erteilnet worden der stat geformann der Europäischen erteilnet worden der State geformann der Begründen der Begründen der Werteilnet worden der State geformann der Begründen der Begründen

Parens # EP 149 480 [file///P-/File-%054/umbers/1000-1989/1230%20Cyte-%50Industries%20Ino/1250-001sWOUS/parents%20and%60npM60cc/st%20to/%20sPage & of 41

Beschreibung

Gegenstand der Erfindung sind Aminsalze von Phosphonsäuren und ihre Verwendung zur flammhemmenderen Ausrüstung von Polyurethanen und Polyisocyanuraten.

Folyurethane und -iscoyanurate werden im allgemeinen dürch Zusatz einer Phosphor oder Halogen enthaltenden Verbindung oder Mischungen daraus schwerer entflammbar gemacht. Eine hierfür gewöhnlich verwendene phosphorhaltige Verbindung ist das Dimethylmethylphosphonat (DMMP). Mit der Verwendung von DMMP sind jedoch gewisse Schwierigkeiten verbunden. Erstens handelt es sich dabei um eine verhältnismässig leichtflüchtige Flüssigkeit (Siedepunkt 181°C). So dass das Material unter gewissen 10 Umständen durch Verflüchtigung verforen gehen kann. Zweitens wird das DMMP üblicherweise mit zur Herstellung von Polyurethanen und -iscoyanuraten zusammen mit Katelysatoren, Treibmitteln und anderen Zusätzen verwendeten Polyolen formuliert, bevor das Isocyanatz urgesetzt wird. Die Formulierung neigt zu einer gewissen Umbeständigkeit, wenn sie längere Zeit vor der Verwendung gelagert wird. Unter Umständen nimmt die Viskosität solicher Formulierungen beim Stehenlassen zu. Gegebenenfalls kann man auch unterschiedliche Schäumungscharkteristika beim Vermischen mit dem Isocyanatreaktionspartner feststellen.

Äthanolaminsalze der Methylphosphonsäure sowie deren Verwendung als Zusatzstoffe für hydraulische Flüssigkeiten sind in der europäischen Patentanmeldung 0 012 106 beschrieben.

Aus der EP-A-0 078 478 sind hochfrequenzverschweissbare Polyurethanschaumstoffe und ein Verfahren zur Herstellung derselben bekannt. Zur Überwindung des dielektrischen Verlustfaktors wird vorgeschlagen, dem PU-Material Ammoniumsalze phosphorhaltiger Säuren zuzusetzen. Besonders anzuführen ist dabei das Produkt aus Beispiel 9 und dessen Zusatz zu HF-schweissbaren Weichschaumstoffen gemäs Tabelle 3.

Nicht erkannt und deshalb auch unerwähnt blieb jedoch die Flammfestmachung in dieser Anmeldung. Als Flammfestmacher ihrerseits sind beispielsweise aus der EP-A-0 057 668 Phosphorverbindungen und

As riammescalidarief intersents sind despleisweise aus der Er-A-0 Us/ 688 Phosphorverbindungen und dabei insbesondere Guanidinsalze bekannt geworden. Weitere Flammfestmacher auf Basis von Phosphorverbindungen lassen sich der GB-PS-1 324 691 entnehmen. Es werden im wesentlichen Esteverbindungen beschrieben.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht darin, neue phosphorhaltige Flammschutzmittel geringer Flüchtigkeit bereitzustellen, mittels derer sich lagerstabile Polyolformulierungen erzielen lassen.

Gegenstand der Erfindung sind dementsprechend Aminsalze von Phosphonsäuren der allgemeinen Formel la und/oder lb

$$\begin{bmatrix} 0 & \bigcirc \\ \parallel & \bigcirc \bigcirc \\ CH_3 - P & \bigcirc \\ OR^1 \end{bmatrix}_X \cdot \begin{bmatrix} R_2^{2} \bigcirc R^3 \\ R^3 & R^4 \end{bmatrix}_Y$$

$$\begin{bmatrix} 0 & \bigcirc \\ CH_3 - P & \bigcirc \\ CH_3 - P & \bigcirc \\ OR^1 & OR^1 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} R_2^{2} \bigcirc Z^1 \\ Z^3 & Z^2 \end{bmatrix}$$
(1b)

wori

35

40

45

x und y solche ganze Zahlen sind, dass die Anzahl negativer und positiver Ladungen gleich ist, und worin R¹ Wasserstoff, Methyl oder eine negative Ladung bedeutet,

50 R² Wasserstoff oder Methyl,

R³ eine durch 1 - 3 gegebenenfalls durch eine Oxyalkylenkette veretherte Hydroxylgruppen substituierte C₂-C₂-Alkylgruppe bedeuten, wobei sich nicht mehr als eine Hydroxylgruppe an jeweils einem Kohlenstoffatom befinder

R⁴ und R⁵ gleich oder verschieden sein und dieselbe Bedeutung wie R³ haben k\u00fannen oder Wasserstoff, eine C-C₄-Alkyl-, Phentyl- Benzylgruppe oder eine am aromatischen Ring durch eine C-C₄-Ziklylgruppe, eine gegebenenfalls durch eine C-C₄-Ziklylgruppe, eine gegebenenfalls durch eine Oxyalkylenkette veretherte Hydroxylgruppe und/oder 1 - 3 Halogenatome substitutierte Phenryl- oder Benzyldruppe bedeuten oder

R5 eine Gruppe der Formel II

60

Paress # EP 149 480 [file///P-/File %204]umbers/1000-1989/1230%20Cyte0%20Industries%20Inn/1250-001sWOUS/parents%20and%20npM260c/ot%20to/%20sPage % of 41

$$-R^{6} \underbrace{\begin{pmatrix} R^{8} \\ I \\ N-R^{7} \end{pmatrix}}_{R^{4}}$$
(11)

bedeutet, wor

5

10

15

20

30

45

50

55

60

65

R6 eine C2-C4-Alkylen-, Phenylen-, Xylylen- oder Diphenylmethangruppe oder eine Gruppe der Formel



ist, wobei aromatische Ringe in einer Re-Gruppe gegebenenfalls durch eine C_1 - C_1 -Alkylgruppe, eine gegebenenfalls durch eine Oxyalkylenkette veretherte Hydroxylgruppe und/oder 1 - 3 Halogenatome substituiert sein können, und

R⁷ Wasserstoff oder Methyl bedeutet, wobei das Stickstoffatom eine positive Ladung trägt, oder R⁷ nicht vorhanden ist;

R8 Wasserstoff ist oder dieselbe Bedeutung wie R3 hat und

n 1 oder 2 bedeutet

oder R⁴ und R⁵ gegebenenfalls zusammen mit dem Stickstoffatom einen gegebenenfalls ein Seuerstoffatom entheltenden 5- oder 6-gliedrigen heterocyclischen Ring bilden; sowie

Z1, Z² und Z³ gleich oder verschieden sind und Wesserstoff, eine gerad- oder verzweigtkettige C₁-C₁₂-Alky₁bzw. C₃-C₁₂-Alken₁- oder Alkinylgruppe, eine C₄-C₁₂-Cydoalkylgruppe, eine gegebebenenfalls durch eine gerad- oder verzweigtkettige C-tc₂-Alkylgruppe, eine C₁-C₄-Alkoxygruppe, Amino, Methylamino, Halogen oder Nitro substituierte Phenyl- oder Naphthylgruppe oder eine C₇-C₁₂-Araklylgruppe bedeuten oder

Z² und Z³ zusammen mit dem sie verknüpfenden Stickstoffatom ein gesättigtes oder ungesättigtes 3- bis 7-gliedriges Ringsystem bilden, welches gegebenenfalls ein weiteres Heteroatom enthalt und gegebenenfalls durch eine gerad- oder verweiglickteilge C-Lq-Alkygruppe, eine C-Lq-Alkoxygruppe, Amino, Methylamino, eine C-Lq-Aminoalkylgruppe, Halogen oder Nitro substituiert sein kann,

oder Z¹, Z² und Z³ zusammen mit dem sie verknüpfenden Stickstoffatom einen gegebenenfalls ein weiteres Heteroatom enthaltenden 8- bis 12-gliedrigen bievelischen Ring bilden, oder

Z¹ eine Gruppe der Formel

darstellt, worin

Alkylen eine Gruppe mit 2 - 12 Kohlenstoffatomen,

v 0 oder eine ganze Zahl von 1 - 5.

 R^{13} Wasserstoff oder eine gerad- bzw. verzweigtkettige C_1 - C_{16} -Alkylgruppe bedeuten und Z^2 sowie Z^3 dieselbe Bedeutung wie obenstehend definiert besitzen,

oder Z1 eine Gruppe der Formel

ist, worin

R² die oben angegebene Bedeutung hat und

R9 eine C1-C12-Alkylgruppe und

149 480 [Black/P-File %00/hiumpers/1000-1999/1230%20Cyteo%20Industries%20Ino/1250-0014WOUS/patents%00amd%20ap%%20dz-05%20ts/%20eFisge 4 of 41

p eine ganze Zahl von 1 bis 10, vorzugsweise 1 - 4 bedeuten; oder Z³ eine Gruppe der Formel IIa

$$-2^{4} \frac{\begin{pmatrix} z^{3} \\ N-R^{7} \\ z^{2} \end{pmatrix}_{n}$$
 (IIa)

darstellt, worin

5

10

15

20

 \mathbb{Z}^4 eine $\mathbb{C}_2\text{-}\mathbb{C}_{12}\text{-}Alkylengruppe,}$ eine Phenylen-, Xylylen- oder Diphenylmethangruppe oder eine Gruppe der Formel

bedeutet, wobei aromatische Ringe in einer Z⁴-Gruppe gegebenenfalls durch eine C₁-C₁₂-Alkylgruppe, Hydroxyl und/oder 1 - 3 Halogenatome substituiert sein können, und

25 R7 Wasserstoff oder Methyl bedeutet, wobei das Stickstoffatom eine positive Ladung trägt,

oder R7 nicht vorhanden ist;

Z⁵ Wasserstoff oder eine Gruppe gemäss Definition für Z¹ ist und

n 1 oder 2 bedeutet;

oder Z² und Z⁵ mit dem Stickstoffatom einen gegebenenfalls ein weiteres Heteroatom enthaltenden 3- bis 7gliedrigen heterocyclischen Ring bilden können,

mit der Massgabe, dass, wenn das Salz der Formel la nicht vorhanden ist und R¹ Wasserstoff oder eine negative Ladung, R² Wasserstoff und zwei der Reste Z¹, Z² und Z³ Wasserstoff bedeuten, der andere Rest weder Alkyl noch Alkenyl mit mehr als 7 Kohlenstoffatomen sein kann

und mit der Massgabe, dass Verbindungen mit den Formeln

40 und

35

50

ausgenommen sind.

Söfern die Hydroxylgruppen in R3, R4 und R5 durch eine Oxyalkylenkette verethert sind, kann das Kettenglied die Formel

60 aufweisen, worin R² die zuvor genante Bedeutung hat und p eine ganze Zahl von 1 bis 10 vorzugsweise 1 - 4 ist. R³, R⁴ oder R⁵ als eine durch 1 bis 3 Hydroxylgruppen substituierte C₂-C₄-Alkylgruppe kann beispielsweise 2-Hydroxysithyl, 2-Hydroxy-n-propyl oder Trimethylolmethyl sein.

Für R⁴ oder R⁵ als eine C₁-C₄-Alkylgruppe kommen beispielsweise Methyl, Äthyl, Isopropyl, n-Butyl oder sek.-Butyl in Frage.

65 Wenn es sich bei R4 oder R5 um eine am aromatischen Ring durch eine Alkylgruppe mit 1 - 12

Paress # EP 149 480 [lile///P1/File %20/humbers/1000-1989/1230%20Cyteo%20Industries%20Inn/1250-001sWOUS/parents%20and%20npM260c/ot%20to/%20sPage 5 of 41

Kohlenstoffatomen substituierte Phenyl- oder Benzylgruppe handelt, so kommen als solche Alkylgruppe zum Beispiel Methyl, Äthyl, Isopropyl, n-Butyl, t-Butyl, n-Hexyl, n-Octyl, n-Nonyl oder Octadecyl in Betracht.

Weitere nicht-einschränkende Beispiele für R³, R⁴ und R⁵ finden sich in der Liste der Amine der Formel IV, die zur Herstellung der Salze der Formel la verwendet werden können.

Z¹, Z² und Z³ können die folgenden Bedeutungen besitzen: zu C,-C1;2 klydgruppen zählen Methyl, Athyl, leopropyl, něthyl, sek-Butyl, Ochyl und Dodecyl; die C3-C1;2 Alkenlygruppen können Allyl, Propenyl, Butenyl, Hexenyl oder Dodecenyl bedeuten; die C3-C1;2 Alkinylgruppen schliessen den Propargylrest ein; als C4-C1;2 Cycloalk/gruppen kommen Cyclobutyl, -pentyl, -hexyl, -octyl und -dodecyl in Betracht; die Aralkylgruppen können Berzyl, Phenäthyl doer 1-Naphthylmethyl bedeuten; gegebenenfalls substituierte Arlygruppen umfassen die Phenyl-, Methoxyphenyl-, Aminophenyl-, Nitrophenyl-, Chlorphenyl- und Naphthylgruppe; als Aminoalkylgruppen kommen Aminoathyl und Aminopropyl in Betracht.

Falls Z² und Z³ zusammen mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, ein 3- bis 7-gliedriges Ringsystem bilden, so kommen dafür beispielsweise Pyridino, Morpholino, Piperidino, Piperazino, 2-Ammopyridino, 2-Methoxypyridino oder 3-Chlorpyridino in Betracht.

Weitere nicht-einschränkende Beispiele für 21, 22 und 27 finden sich in der Liste der Amine der Formel V, die zur Herstellung der Salze der Formel Ib verwendet werden können.
Bevorzugt werden Salze der Formel la

$$\begin{bmatrix} 0 & \Theta \\ CH_3 - P & OR^1 \end{bmatrix}_{\mathbf{X}} \cdot \begin{bmatrix} R_2^2 \longrightarrow R^3 \\ R_3^2 & R^4 \end{bmatrix}_{\mathbf{Y}}$$
 (1a)

worin x, y, R¹, R², R³, R⁴ und R⁵ die oben angegebene Bedeutung haben. Weiterhin werden auch Aminsalze der Formel Ib bevorzugt:

$$\begin{bmatrix} 0 & \Theta \\ CH_3 - F & OR^1 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} R_2^2 & 2^1 \\ Z_3 & Z^2 \end{bmatrix}$$
 (1b)

worin x, y, R1, R2, Z1, Z2 und Z3 die oben angegebenen Bedeutungen haben.

R1 ist vorzugsweise Methyl.

In der Formel la steht R2 vorzugsweise für Methyl sowie R3 und R4 für Hydroxyäthyl.

In den Formeln la und Ib sind R1 und R2 vorzugsweise Methyl.

Die erfindungsgemässen Aminsalze lassen sich dadurch herstellen, dass man Methylphosphonsäure bzw. deren Ester der Formel III

50 worin

20

25

30

35

40

45

60

R2 die oben angegebene Bedeutung hat und

R10 für Wasserstoff oder Methyl steht, mit einem Amin der Formel IV und/oder V

55
$$R^5 - R - R^3$$
 (IV) $Z^3 - R - Z^1$ (V)

worin R³, R³, R³, Z¹, Z² und Z³ die oben angegebenen Bedeutungen haben, umsetzt. Nach dem Verfahren gemäss vorliegender Erfindung werden die Amlnsalze in einem wässrigen oder organischen Lösungsmittel sowie gegebenenfalls in einer Inertgasatmosphäre, und nötigenfalls unter Erhitzen, um die Salzbildung zu veranlassen, umgesetzt.

Der Anteil der Methylphosphonsäure oder -ester der Formel III wird so bemessen, dass sie mit einer oder metreren Amingruppen im Amin der Formel IV oder V in der Weise reagiert, dass je nach Wunsch das Mono-, Di- oder ein höherwertiges Salz entsteht.

149 480 [file://P:/File:%0X#iumbers/1000-1999/1230%20Cyte:0%:0Industries%20Ino/1250-0014WOUS/patents%00md%20mp%20do/0%/20to/%20eFrage 6 of 41

Im Falle der Verwendung von Methylphosphonsäure oder ihres Monomethylesters tritt eine schnelle Salzbildung ein, so dass milde Reaktionsbedingungen herrschen können. Die Säure und das Amin können einfach bei Raumtemperatur miteinander zur Salzbildung vermischt werden. Falls das Amin eine viskose Flüssigkeit oder einen Feststorff darstellt, kann das Gemisch z. B. bis auf 100°C erhitzt werden, um er wirkungsvolle Reaktion zu erzielen. Je nach Bedarf kann ein wässriges oder organisches Lösungsmittel eingesetzt werden, das nach Beendigung der Reaktion entfernt wird.

Im Falle der Verwendung von DMMP sind strengere Reaktionsbedingungen zur Erzielung einer vollständigen Salzbildung notwendig. Das DMMP/Amingemisch kann bis auf 180°C gegebenenfalls unter Inertgasatmosphäre wie z. B. Stickstoff erhitzt werden. Das Erhitzen auf 100°C - 180°C kann u.U. mehreren Stunden erfordern. Die Reaktion kann gewünschtenfalls in einem organischen Lösungsmittel durchgeten.

werden, beispielsweise in einem Kohlenwasserstofflösungsmittel wie z. B. Toluol oder Xylol.

Die erfindungsgemäss eingesetzten Stoffe, d. h. Methylphosphonsäure und ihre Ester sowie die Amine, sind

sämtlich bekannte Verbindungen und können in bekannter Weise hergestellt werden.
Wenn Produkte mit einem Gehelt an Dvyalkylenketten hergestellt werden, können diese entweder durch
15 Reaktion des Amins mit einem Alkylenoxyd unter nachfolgender Salzbildung eingeführt werden, oder man
lässt das Amin unter Salzbildung reaigeren und bringt es daran anschliessend mit einem Alkylenoxyd zur
Reaktion. Die Verätherung kann gewünschtenfalls vor oder nach der Salzbildung durchgehonyd zur
Reaktion. Die Verätherung kann gewünschtenfalls vor oder nach der Salzbildung durchgefalt met werden.
Gegebenenfalls können 1 - 10 Mole Athylen- und/oder Propylenoxyd pro Mol Amin oder Salz eingesetzt
werden. Man kann die Alkoxyllerung bei einer Temperatur von 30°C - 200°C in Anwesenheit oder Abwesenheit

25

30

35

40

45

50

55

60

65

Erfindungsgemäss einsetzbare Amine der Formel IV mit einem Gehalt an Oxyalkylenketten schliessen solche der Formeln

$$\begin{array}{c} R^2 \\ H \longrightarrow (\operatorname{OCHCH}_2) \\ H \longrightarrow (\operatorname{OCHCH}_2) \\ H \longrightarrow (\operatorname{CH}_2) \\ H \longrightarrow (\operatorname{CH}_2 \times \operatorname{CHO}) \\ \downarrow \\ R^2 \end{array} \xrightarrow{\operatorname{CH}_2 \times \operatorname{CHO}} \begin{array}{c} R^2 \\ \downarrow \\ \downarrow \\ \downarrow \\ R^2 \end{array}$$

Parent 8 EP 149 480 [Be/f/P/Fde %24]umbers/1000-1989/1230%20Cyte0%20Industries%20Ino/1250-6014WOUS/parents%20end%20end%20end%20end%20end%20end%20end%20end%20end%20end%20end%20end%20end%20end%20end%20end%20end%20end%20end%20end%20end%20end%20end%20end%20end%20end%20end%20end%20end%20end%20end%20end%20end%20end%20end%20end%20end%20end%20end%20end%20end%20end%20end%20end%20end%20end%20end%20end%20end%20end%20end%20end%20end%20end%20end%20end%20end%20end%20end%20end%20end%20end%20end%20end%20end%20end%20end%20end%20end%20end%20end%20end%20end%20end%20end%20end%20end%20end%20end%20end%20end%20end%20end%20end%20end%20end%20end%20end%20end%20end%20end%20end%20end%20end%20end%20end%20end%20end%20end%20end%20end%20end%20end%20end%20end%20end%20end%20end%20end%20end%20end%20end%20end%20end%20end%20end%20end%20end%20end%20end%20end%20end%20end%20end%20end%20end%20end%20end%20end%20end%20end%20end%20end%20end%20end%20end%20end%20end%20end%20end%20end%20end%20end%20end%20end%20end%20end%20end%20end%20end%20end%20end%20end%20end%20end%20end%20end%20end%20end%20end%20end%20end%20end%20end%20end%20end%20end%20end%20end%20end%20end%20end%20end%20end%20end%20end%20end%20end%20end%20end%20end%20end%20end%20end%20end%20end%20end%20end%20end%20end%20end%20end%20end%20end%20end%20end%20end%20end%20end%20end%20end%20end%20end%20end%20end%20end%20end%20end%20end%20end%20end%20end%20end%20end%20end%20end%20end%20end%20end%20end%20end%20end%20end%20end%20end%20end%20end%20end%20end%20end%20end%20end%20end%20end%20end%20end%20end%20end%20end%20end%20end%20end%20end%20end%20end%20end%20end%20end%20end%20end%20end%20end%20end%20end%20end%20end%20end%20end%20end%20end%20end%20end%20end%20end%20end%20end%20end%20end%20end%20end%20end%20end%20end%20end%20end%20end%20end%20end%20end%20end%

ein, worin

 R^2 Wasserstoff oder Methyl bedeutet und im Molekül jeweils gleich oder verschieden sein kann. R^{11} Wasserstoff, - $\{CH_2CH_2O-\}_{q}H$ oder

Paress # EP 149 480 [file///P1/File %20/humbers/1000-1989/1230%20Cyteo%20Industries%20Inn/1250-001sWOUS/parents%20and%20npM260c/ot%20to/%20sPage 8 of 41

-(CH₂CHO-)-_qH ist, wobei q 1 - 4 bedeutet, | | | CH₂

5

35

60

65

R¹² eine C₁-C₁₂-Alkylgruppe, z.B. eine Nonylgruppe bedeutet und m jeweils gleich oder verschieden ist und 1 - 4 bedeutet. Beispiele für verwendbare Amine der Formel IV sind die folgenden:

Äthylendiamin/Alkylenoxydkondensationsprodukte wie solche, die unter dem Handelsnamen Propylan A260° (Diamond Shamrock) im Handel sind.

Parent 8 EF 149 480 [Berti/Frife %204]umbers/1000-1989/1230%20Cyte0%50Industries%20Ino/1250-6014WOLS/parents%20end%50Inpl/%20Gco9%50Ich%20EFage 5 of 41

Phenol/Formaldehyd/Diäthanolamin-Mannichbasen, in welche Alkylenoxydgruppen eingeführt wurden, wie z. B. solche, welche unter dem Warenzeichen Thanol R650x® oder Thanol R350x® (Texaco) gehandelt werden und in US-A-3 297 897 beschrieben sind.

$$\begin{array}{c} R^{\top} \\ I \\ H \to (\text{CCHCH}_2) \\ M \to (\text{CH}_2 \subset \text{CH}_3) \\ H \to (\text{CCHCH}_2) \\ M \to (\text{CH}_2 \subset \text{CH}_2 \subset \text{CH}_2) \\ M \to (\text{CH}_2 \subset \text{CH}_2) \\ M \to (\text{CH}_2 \subset \text{CH}_2) \\ M \to (\text{CH}_2 \subset \text{CH}_2 \subset \text{CH}_2) \\ M \to$$

worin R2 die oben angegebene Bedeutung hat,

149-480 [Bis//P-/File NO/Filmbers/1000-1999/1230%20Cyteo%20Industries%20Ino/1250-0014VOUS/parents%20and%20ap%350aco%550to/%2CPare 10 of 41

sowie ihre Gemische mit Oligomeren der Formel

Zur Herstellung der erfindungsgemässen Salze geeignete Amine der Formel V umfassen: Methylamin, Dimethylamin, Trimethylamin, Triäthylamin, Propylamin, n-Butylamin, sek.-Butylamin, Trin-butylamin, Dodecylamin, Alylamin, Diallylamin, Propargylamin, Cyclobetylamin, Cyclopentylamin, Cyclobetylamin, Cyclobetylamin, Cyclobetylamin, Cyclobetylamin, Cyclobetylamin, Cyclobetylamin, Cyclobetylamin, Derberghendiamin, N-Methylamin, N-Methylamin

Man kann die erfindungsgemässen Aminsalze allein oder zusammen mit anderen Flammschutzmitteln einsetzen wie z. B. solchen, welche untenstehend als Zusätze zur Zweck der flammschutzhemmenden Ausrüstung von harten oder elastischen Polyurethanen oder Polyisocyanuraten aufgezählt sind, wobei man eine durch Reagierenlassen eines Polyois mit einem Polyisocyanat in Anwesenheit eines Teilmittells, sofern ein Schaumstoff produziert werden soll, und in Anwesenheit eines Katalysators herstellt. Der Anteil an Polyisocyanat variiert je anch Art des herzustellenden Produkts. Der Anwendungsbereich der vorliegenden Erfindung erstreckt sich über den gesamten Polymerbereich mit einem Isocyanatindex von 1 - 6, vorzugsweise von 1 - 45.

Gegenstand der Erfindung ist weiterhin ein Polyurethan oder Polyisocyanurat mit einem darin eingelagerten flammhemmenden Aminsalz der Formel la und/oder Ib

149-480 [file://P-/File:%00/hiumbers/1000-1999/1230%20Cyteo%20Industries%20Ino/1250-0014V/OUS/parents%20and%20apM%20ds/s520Ind/42Parents/41

$$\begin{bmatrix} 0 & \bigcirc \\ 0 & \bigcirc \\ CH_3 - P & \bigcirc \\ 0R^1 \end{bmatrix}_X \cdot \begin{bmatrix} R_{CD}^2 R^3 \\ R^5 & R^4 \end{bmatrix}_y$$

$$\begin{bmatrix} 0 & \bigcirc \\ 0 & \bigcirc \\ CH_3 - P & \bigcirc \\ 0R^1 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} R_{CD}^2 C^1 \\ 2^3 & 2^2 \end{bmatrix}$$
(1b)

worin

5

10

15

35

60

x und y solche ganze Zahlen sind, dass die Anzahl negativer und positiver Ladungen gleich ist, und worln R¹ Wasserstoff, Methyl oder eine negative Ladung bedeutet, R² Wasserstoff oder Methyl,

R³ eine durch 1 - 3 gegebenenfalls durch eine Oxyalkylenkette veretherte Hydroxylgruppen substituierte C₂-C₄-Alkylgruppe bedeuten, wobei sich nicht mehr als eine Hydroxylgruppe an jewells einem Kohlenstoffatom befindet.

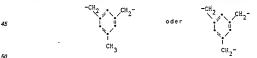
R⁴ und R² gleich oder verschieden sein und dieselbe Bedeutung wie R³ haben können oder Wasserstoff, eine C₁-C₄-Allkyl, Phenyl-, Benzylgruppe oder eine am eromatischen Ring durch eine C₁-C₁-Alkylgruppe, eine gegebenenfalls durch eine Oxyalkylenkette veretherte Hydroxylgruppe und/oder 1 - 3 Helegenatome substituierte Phenyl- oder Benzylgruppe bedeuten oder

R5 eine Gruppe der Formel II

$$-R^{6} \frac{\begin{pmatrix} R^{8} \\ 1 \\ N \end{pmatrix} - R^{7}}{\begin{pmatrix} R^{4} \\ 1 \end{pmatrix}}$$
 (11)

bedeutet, worin

R⁶ eine C₂-C₄-Alkylen-, Phenylen-, Xylylen- oder Diphenylmethangruppe oder eine Gruppe der Formel



ist, wobei aromatische Ringe in einer R⁶-Gruppe gegebenenfalls durch eine C_1 - C_{12} -Alky/gruppe, eine gegebenenfalls durch eine Oxyalky/enkette veretherte Hydroxy/gruppe und/oder 1 - 3 Halogenatome substitutiert sein können, und

R⁷ Wasserstoff oder Methyl bedeutet, wobei das Stickstoffatom eine positive Ladung trägt, oder R⁷ nicht vorhanden ist;

R8 Wasserstoff ist oder dieselbe Bedeutung wie R3 hat und

n 1 oder 2 bedeutet oder

R⁴ und R⁵ gegebenenfalls zusammen mit dem Stickstoffatom einen gegebenenfalls ein Sauerstoffatom enthaltenden 5- oder 6-gliedrigen heterocyclischen Ring bilden; sowie

Z¹, Z² und Z³ gleich oder verschieden sind und Wasserstoff, eine gerad- oder verzweigtkettige C₁-C₁₂-Alkylbzw. C₃-C₁₂-AlkenJ¹- oder Alkinylgruppe, eine C₄-C₁₂-Cycloalkylgruppe, eine gegebenenfalls durch eine gerad-oder verzweigtkettige C₁-C₄-Alkylgruppe, eine C₁-C₄-Alkoygruppe, Amino, Methylamino, Halogen oder Nitro substituierte Phenyl- oder Naphthylgruppe oder eine C₂-C₄-Alkygruppe bedeuten

oder Z² und Z³ zusammen mit dem sie verknüpfenden Stickstoffatom ein gesättigtes oder ungesättigtes 3bis 7-gliedriges Ringsystem bilden, welches gegebenenfalls ein weiteres Heteroatom enthält und

Paress # EP 149 480 [lile///P-/File-%094/umbers/1000-1989/1230%20Cyteo%50Industries%20ino/1250-001sWOUS/parents%20and%50npM56cc/st%20to/%20Parents%20ino/1250-001sWOUS/parents%20and%50npM56cc/st%20to/%20Parents%20ino/1250-001sWOUS/parents%20and%50npM56cc/st%20to/%20Parents%20ino/1250-001sWOUS/parents%20and%50npM56cc/st%20to/%20Parents%20ino/1250-001sWOUS/parents%20and%50npM56cc/st%20to/%20Parents%20ino/1250-001sWOUS/parents%20and%50npM56cc/st%20to/%20Parents%20ino/1250-001sWOUS/parents%20ino/20Parents%20ino/1250-001sWOUS/parents%20ino/20Parents%20ino/1250-001sWOUS/parents%20ino/20Parents%20ino/20Parents%20ino/20Parents%20ino/20Parents%20ino/20Parents%20ino/20Parents%20ino/20Parents%20ino/20Parents%20ino/20Parents%20ino/20Parents%20ino/20Parents%20ino/20Parents%20ino/20Parents%20ino/20Parents%20ino/20Parents%20ino/20Parents%20ino/20Parents%20ino/20Parents%20ino/20Parents%20ino/20Parents%20ino/20Parents%20ino/20Parents%20ino/20Parents%20ino/20Parents%20ino/20Parents%20ino/20Parents%20ino/20Parents%20ino/20Parents%20ino/20Parents%20ino/20Parents%20ino/20Parents%20ino/20Parents%20ino/20Parents%20ino/20Parents%20ino/20Parents%20ino/20Parents%20ino/20Parents%20ino/20Parents%20ino/20Parents%20ino/20Parents%20ino/20Parents%20ino/20Parents%20ino/20Parents%20ino/20Parents%20ino/20Parents%20ino/20Parents%20ino/20Parents%20ino/20Parents%20ino/20Parents%20ino/20Parents%20ino/20Parents%20ino/20Parents%20ino/20Parents%20ino/20Parents%20ino/20Parents%20ino/20Parents%20ino/20Parents%20ino/20Parents%20ino/20Parents%20ino/20Parents%20ino/20Parents%20ino/20Parents%20ino/20Parents%20ino/20Parents%20ino/20Parents%20ino/20Parents%20ino/20Parents%20ino/20Parents%20ino/20Parents%20ino/20Parents%20ino/20Parents%20ino/20Parents%20ino/20Parents%20ino/20Parents%20ino/20Parents%20ino/20Parents%20ino/20Parents%20ino/20Parents%20ino/20Parents%20ino/20Parents%20ino/20Parents%20ino/20Parents%20ino/20Parents%20ino/20Parents%20ino/20Parents%20ino/20Parents%20ino/20Parents%20ino/20Parents%20ino/20Parents%20ino/20Parents%20ino/20Parents%20ino/20Pare

gegebenenfalls durch eine gerad- oder verzweigtkettige C₁-C₄-Alkylgruppe eine C₁-C₄-Alkoxygruppe, Amino, Methylamino, eine C1-C4-Aminoalkylgruppe, Halogen oder Nitro substituiert sein kann.

oder Z1, Z2 und Z3 zusammen mit dem sie verknüpfenden Stickstoffatom einen gegebenenfalls ein weiteres Heteroatom enthaltenden 8- bis 12-gliedrigen bicyclischen Ring bilden. oder Z1 eine Gruppe der Formel

darstellt, worin

5

10

25

35

40

50

55

Alkylen eine Gruppe mit 2 - 12 Kohlenstoffatomen

v 0 oder eine ganze Zahl von 1 - 5.

R13 Wasserstoff oder eine gerad- bzw. verzweigtkettige C1-C16-Alkylgruppe bedeuten und Z² sowie Z³ dieselbe Bedeutung wie obenstehend definiert besitzen.

oder Z1 eine Gruppe der Formel 20

ist, worin

R2 die oben angegebene Bedeutung hat und

R⁹ eine C₁-C₁₂-Alkylgruppe und p eine ganze Zahl von 1 bis 10, vorzugsweise 1 - 4 bedeuten;

oder Z3 eine Gruppe der Formel IIa

$$-2^4 \frac{\binom{z^5}{1}}{\binom{y}{2^2}} \binom{z^7}{n}$$
 (11a)

Z4 eine C2-C12-Alkylengruppe, eine Phenylen-, Xylylen- oder Diphenylmethangruppe oder eine Gruppe der Formel

bedeutet, wobei aromatische Ringe in einer Z4-Gruppe gegebenenfalls durch eine C1-C12-Alkylgruppe, Hydroxyl und/oder 1 - 3 Halogenatome substituiert sein können, und

R7 Wasserstoff oder Methyl bedeutet, wobei das Stickstoffatom eine positive Ladung trägt. oder R7 nicht vorhanden ist;

60 Z⁵ Wasserstoff oder eine Gruppe gemäss Definition für Z¹ ist und n 1 oder 2 bedeutet:

oder Z² und Z⁵ mit dem Stickstoffatom einen gegebenenfalls ein weiteres Heteroatom enthaltenden 3- bis 7gliedrigen heterocyclischen Ring bilden können mit der Massgabe, dass die Verbindung mit der Formel

149-480 [file://P:/File:1004]umbero/1000-1999/1230%20Cyteo%20Industries%20Ind/1250-0014WOUS/patents%0band%20npl%20do/s%20to/%20Page

für Polyurethane ausgenommen ist.

5

Falls ein von einem Polyol abgeleitetes Aminsalz verwendet wird, kann man jenes allein als die einzige Polyolkomponente für die Reaktion mit einem Polyisocyanat zur Erzielung eines Polyurehans oder Polyisocyanurats einsetzen. In den meisten Fällen, wo eine solch hohe Flammschutzmittelmenge nicht nötig ist, kann man die Salze in das Polyurethan oder Polyisocyanurat in der Weise einbringen, dass man sie dem zur Herstellung des Polyurethans oder Polyisocyanurats verwendeten Reaktionsgemisch hinzufügt.

Man kann die erfindungsgemässen Aminsalze auch alternativ zum Hydroxylgruppen (Polyester oder Polyätherpolyol) enthaltenden Reaktionspartner oder dessen Reaktion mit dem Polyisocynant hinzurügen. Wenn man hydroxylgruppenhaltige Aminsalze verwendet, werden diese normalerweise mit dem Isocyanat ebenso wie das Polyol reagieren. Die Viskosität des Polyol/Salzgemisches ändert sich bei Legerung bei Raumtemperatur nicht eränder. Man erzielt gleichmässige Aufschäumungsbedingungen, welche sich beim Lagern nicht veränder.

Ø Alternativ kann man ein Präpolymer durch Reaktion eines Aminsalzes der Formel la und Ib mit einem Polyisocyanat zur Herstellung eines Produkts mit endständigen Isocyanat- doer Hydroxylgruppen gewinnen, wobbil anschliessend das Polymer durch weitere Reaktion mit dem Polyol/Polyisocyanat hergestellt with

Der Anteil des in die Polyurethane oder Polyisocyanuste einführbaren erfindungsgemässen flammhemmenden Aminsalzes hängt vom Grad des erforderlichen Flammschutzes ab. Der Anteil des flammhemmenden Salzes kann im Falle des gleichzeitigen Einsatzes eines Polyols typischerweise 1 - 200, vorzugsweise 3 - 100 Gew-Teile, bezogen auf 100 Gew-Teile Polyol, betragen.

Man kann die Aminsalze zusammen mit anderen flammhemmenden Verbindungen mischen. Als Beispiele dafür wären u.s. Halogen entheltende Verbindungen wie z. B. eiliphatische und comatteche Bromverbindungen, oxyalkylierte Phosphatester, Chloralkylphosphate und phosphonate doder 37 Triarylphosphate zu erwähnen. Weltere Belspiele brauchbarer Verbindungen sind der Pentsbromdiphenylder Dibromkresylglycidyläther. Tetrabrombisphenol A, Dibromneopentylglykol, ein mittels Reaktion von Tetrabrompthalssizureanhydrid mit Athylen- und/doer Propylenovyd hergestelles Diol, Tria-(monochlorpropyl)-phosphat, Diäthyl-bis-(hydroxyáthyl)-aminomethylphosphonat sowie isopropylierte oder t-butylierte Phenrylphosphatemische, wie sie aus der GB-A-1 146 173 bekannt sind, Trikresylphosphat, Trixylyiphosphat und Kresyldiphenylphosphat. Das Verhältnis der Aminsalze zu anderen flammhemmenden Verbindungen kann zwischen 5: 55 und 85: 55 betragen.

Gegebenenfalls können die Polyurerhan- und Polyisocyanuratzusammensetzungen auch Methylphosphonsäure und ihre Mono- und Dimerkhylester enthalten, welche nicht mit dem vorliegenden Amin in Reaktion getreten sind, obschon saure Zusätze vorzugsweise nicht in der Formulierung vorhanden si

Die zur Herstellung von Polyurethanen oder Polyisocyanuraten verwendeten Isocyanate und Polyole können jede der aus dem Stand der Technik bekannten Verbindungen sein.

Das Isocyanat liegt gewöhnlich in flüssiger Form, wie Toluoldiisocyanat, gegebenenfalls hydriertes oder polymeres Methylendiphenyldiisocyanat, Hexamethylendiisocyanat, Isophorondiisocyanat und als ein beliebiges Polyisocyanatpräpolymer mit zwei oder mehr unumgesetzten Isocyanatresten und dgl. vor. Üblicherweise enthält das erlindungsgemäss erwendete Toluoldiisocyanat die Isomeren 2,4- und 2,6-Toluoldiisocyanat. Der Isomeranteil ist jedoch nicht kritisch.

Das zur Hartschaumstoffbildung benutzte Polyol kann eine aus der Reaktion einer Polyhydroxylverbindung wie z. B. Glyzerin, Sucrose, Sorbit, Trimethylpropan, Pentaerythrit, Triäthanolamin oder einem Amin, wie z. B. einem Äthylendiamin, polyaromatischem Amin oder eine aromatischen Mannichbase mit Propylen- und/oder Äthylenoxyd erhaltene polyfunktionelle aktive Wasserstoffverbindung sein.

Im allgemeinen sind die für die Herstellung von elastischen Polyurethanschaumstoffen verwendeten Polyole Polyätherpolyole wie z. B. Polyoxyäthylen/Oxypropylendiole bzw. -triole, Rizirusiöl und Methylglucosidpolyätherpolyole mit einem mittleren Molekulargewichtsbereich von ca. 250 - 6500. Andere anstelle von Polyätherpolyolen verwendbare Polyole sind Polyesterpolyole wie z. B. die Reaktionsprodukte einer alliphatischen bifunktionellen Carbonsäure wie z. B. Adigin- oder Sebacinsäure mit einer zwei-oder dreifach funktionellen Hydroxyverbindung wie z. B. Äthylen-, Diäthylen-, Propylen- oder 1,4-Butylenglykol und Butantriol.

Gegebenenfalls können Polyole wie z. B. Glyzerin, Hexan- oder Butantriol, Trimethylpropan oder -äthan und Pentserythrit bei der Polymerisationsreaktion mit dem Polyol zur Aufrechterhaltung eines gewünschten stöchlometrisch ausgewogenen Verhältnisses des isocyanats gegenüber dem Hydroxylanteil mitteingesetzt werden.

Bei der Herstellung von Polyurethan- und Polyisocyanuratschaumstoffen können beliebige übliche basische Katalysatoren wie z. B. Natriumhydroxyd, Natriumacetat, tertiäre Amine oder Stoffe mit der Eigenschaft zur Bildung tertiärer Amine wie z. B. Trimethylamin, Triäthylendiamin, N-Methylmorpholin, N-Dimethylcyclohexylamin und N,N-Dimethylaminoäthanol eingesetzt werden. Man kann ebenfalls

146-480 [file://P-/File:1/07/humbers/1000-1999/1230%20Cyteo%/clindustries%20inc/1250-0014V/OUS/parents%20and%20apl%20dc/s%20br/%20Perps 14-ot-41

Metaliverbindungen wie z. B. Kohlenwasserstoff-Zinnalkylcarboxylate, Dibutylzinndiacetat, Dibutylzinndioctoat oder -dilaurat und Zinn(II)loctoat verwenden. In gleicher Weise sind zum Auslösen der Trimeristerung von Isocyanat vorgesehene Verbindungen, belspielsewise 2,4,6-7 irris (IN,M-dimerityl-3-aminopropyl)-3-hexahydrotriazin, Kaliumoctoat oder -acetat und Katalysatoren, wie jene, die unter dem Warenzeichen DABCO TMR® und FOLYCAT 43® jehandelt werden, verwendbar.

Zahlreiche andere Katalysatoren können gewünschtenfalls anstelle der oben aufgelisteten treten. Der Anteil an Katalysator kann im Bereich von ca. 0,05 bis ca. 5 Gew. % oder darüber liegen, wobei das Gewicht auf das Gesamtgewicht der (des) eingesetzten Polyole (Polyols) bezogen ist. Es können auch Gemische der oben genannten und/oder anderer Katalysatoren verwendet werden.

Um den Polyol/Polyisoryenstgemischen eine geschäumte oder zellige Struktur zu verleihen, muss ein geeignetes Treibmittel oder ein entsprechendes Treibmittellogiet oder in situ erzeugt werden. Geeignete Treibmittel sohlessen der Beitreibmittel sohlessen der Geeignete Treibmittel sohlessen der Geeignete Treibmittel sohlessen der Geeignete Geeigne

Obschon die halogenierten Kohlenwasserstoffe besonders dann wünschenswerte Treibmittel darstellen, wenn aussergewöhnliche isolierende Eigenschaften gefragt sind, können andere Treibmittel wie z. B. Kohlendioxyk, welches durch Zusatz von Wasser zum Polyol oder gleichzeitig mit dem Zusatz von Polyisocyanat erzeugt wird, insbesondere für elastische offenzellige Schaumstoffe angewendet werden.

Es sei auch noch angemerkt, dass das Aufschäumen gegebenenfalls auch durch die kombinierte Verwendung eines Treibmittels in Verbindung mit Wasserzusatz zum Polyol erzielbar ist.

Zur Erzielung einer verhältnismässig gleichförmigen Verteilung der verschiedenen Komponenten des flüssigen Systems und der Blasenbibldung kann ein Emulgator und/oder Tensid in die Mischung eingearbeitet werden. Diese Stoffe haben rein physikalische Effekte und sind nicht immer notwendig, insbesondere dann, wenn dichtere Schaumstoffe erwünscht sind. Jedes beliebige unter den Hunderten von üblichen Tensiden kann in Anteilen von bis zu 4 Gew--%, bezogen auf das eingestetze Polyol, verwendet werden. Geelgnete Tenside sind das Polydimethylsiloxan und Polydimethylsiloxanpolyalkylencopolymere und ähnliche Verbindungen des Standes der Technik.

Es liegt auch im Rahmen der vorliegenden Erfindung, dort andere Stoffe in den Zusammensetzungen eine und der schreibe und Stoffe dieser Art kommen, ohne dass dies als Beschränkung verstanden wird, Haftvermittler, Antioxy dantien, Antistatike, antimikrobielle Mittel, Erbemittel, Hitze- und Lichtstabilisatoren, Pigmente, Weichmacher, Konservierungsmittel, UV-Stabilisatoren und Füllstoffe gemäss Beschreibung in *Modern Plastice Encyclopedia*, 8b. 58, Nr. 104, S. 170 - 1871 in Betracht.

Die Erfindung wird durch die nachstehenden Beispiele, worin "Teile" Gewichtsteile bedeuten, erläutert.

40 Beispiel 1

Man erhitzt unter Rühren 49,6 Teile Dimethylmethylphosphonat und 245,6 Teile einer mit Propylenoxyd umgesetzten p-Nonylphenol/Formaldehyd/Diäthanolamin-Mannichbase (erhältlich unter dem Handelsnamen Thanol Rö50x²) auf 120°C tortgesetzt. Anschliessend verbringt man das Reaktionsgemisch in einen Rötationsverdampfer und entfernt die flüchtigsen Stoffe durch Erhitzen auf 90°C für 2 Stunden unter einem Druck von 133 Pa. Der Rückstand besteht aus 26 Teilen einer viskosen Flüssigkeit. Die chemische 31P NMR-Verschiebung des Produkts beträgt 23,8 ppm (feldabwärts ed. dr. ownfeld.) das Kennzeichen eines Amin/Phosphonsäuresalzes.

Beispiel 2

50

Man lässt in ähnlicher Weise wie in Beispiel 1 beschrieben, 81,8 Teile Dimethylmethylphosphonat und 202,6 Teile Thanol R650x³ miteinander reagieren und erhält 256 Teile eines viskosen flüssigen Produkts; chemische Verschiebung 31P = 23,5 (df).

Beispiel 3

In ähnlicher Verfahrensweise wie in Beispiel 1 angegeben, lässt man 24,8 Teile Dimethylmethylphosphonat und 106,0 Teile einer mit Propylenoxyd umgesetzten Phenol/Formaldehyd/Diláthanolamin/Mannichbase (erhältlich unter dem Handelsnamen Thanol R350x9) miteinander reagieren und erhält 128,5 Teile eines flüssigen, viksosen Produkts; chemische Verschiebung 3P = 24,2 (df).

Parest # EP 149 480 [file///P-/File-%/09/mbers/1000-1989/1230%20Cyte0%:0industries%20inn/1250-001sWOUS/parents%20and%20npM26cc,ot%20to1%20Page 15 of 41

Beispiel 4

In ähnlicher Verfahrensweise wie in Beispiel 1 angegeben, lässt man 49,6 Teile Dimethylmethylphosphonat und 106,0 Teile Thanol R350x® miteinander reagieren und erhält 155,2 Teile eines flüssigen, viskosen Produkts; chemische 31P-Verschiebung = 24,4 (df).

10 Beispiel 5

In ähnlicher Verfahrensweise wie in Beispiel 1 beschrieben, lässt man 62,0 Teile Dimethylmethylphosphonat und 74.5 Teile Triäthanolamin exotherm miteinander reagieren und erhält 132.2 Teile eines flüssigen, viskosen Produkts; chemische ³¹P-Verschiebung = 21,4 (df).

Die Elementaranalyse des Produkts ergibt:

C = 38.8 %, H = 9.7 %, N = 5.2 %, P = 11.1 %. Die theoretischen Werte von CgH24NO6P sind:

C = 39.6 %, H = 8,8 %, N = 5,1 %, P = 11,4 %.

Bei dem Produkt handelt es sich im wesentlichen um ein Amin/Phosphonatsalz.

Beispiel 6

20

25

35

45

In ähnlicher Verfahrensweise wie in Beispiel 1 beschrieben, lässt man 12.4 Teile Dimethylmethylphosphonat und 10,5 Teile Diäthanolamin exotherm miteinander reagieren und erhält 22,3 Telle eines flüssigen, viskosen Produkts: die chemische 31P-Verschiebung beträgt 22.0 (df).

Die Elementaranalyse des Produkts ergibt: C = 36.0 %, H = 9.4 %, N = 6.0 %, P = 13.3 %.

Die theoretischen Werte von C₇H₂₀NO₅P sind: C = 36,7 %, H = 8,7 %, N = 6,1 %, P = 13,5 %.

Bei dem Produkt handelt es sich im wesentlichen um das Amin/Phosphonatsalz.

Beispiel 7

In ähnlicher Verfahrensweise wie in Beispiel 1 angegeben, lässt man 31,0 Teile Dimethylmethylphosphonat und 67,5 Teile eines Äthylendiamin/Alkylenoxydkondensats (erhältlich unter dem Handelsnamen Propylan A2609) miteinander reagieren und erhält 96,1 Teile eines flüssigen, viskosen Produkts; chemische 31P-Verschiebung = 21,3 (df).

Beispiel 8

50 Unter Rühren erhitzt man 11,0 Teile Methylphosphonsäuremonomethylester und 61,4 Teile Thanol R60x® auf 80°C. Man setzt das Rühren eine halbe Stunde bei 80°C fort und verbringt anschliessend das Reaktionsgemisch in einen Rotationsverdampfer, worin alle flüchtigen Stoffe unter 1-stündigem Erhitzen auf 80°C bei einem Druck von 133 Pa entfernt werden. Der Rückstand besteht aus 68 Teilen einer viskosen Flüssigkeit; die chemische 31P-Verschiebung beträgt 24.9 (df). 55

Beispiel 9

ähnlicher Verfahrensweise wie in Beispiel 8 beschrieben, lässt man 22,0 Teile Methylphosphonsäuremonomethylester mit 61,4 Teilen Thanol R650x® reagieren und erhält 80,2 Teile eines flüssigen, viskosen Produkts; die chemische 31P-Verschiebung beträgt 25.2 (df).

Parent # EP 149 480 [file///P-/File %25/humbers/1000-1989/1230%20Cyteo%20Industries%20Inn/1250-001sWOUS/parents%20and%20npM26cc,ot%20to/%20Page 16 of 41

Beispiel 10

In ähnlicher Verfahrensweise wie in Beispiel 8 beschrieben, lässt man 22,0 Teile Methylphosphonsäuremonomethylester mit 29,8 Teilen Triäthanolamin resgieren und erhält 51,0 Teile eines flüssigen, viskosen Produkts; die chemische ³¹P-Verschiebung = 19,6 (df).

10

Beispiel 11

Man erhitzt 19,2 Teile Methylphosphonsäure und 122,8 Teile Thanol R60x⁹ miteinander unter Rühren auf 100°C. Man setzt das Rühren eine halbe Stunde bei 100°C fort. Danach wird das Reaktionsgemisch in einen Rotationsverdampfer verbracht und alle flüchtigen Stoffe durch 1-stündiges Erhitzen bei 80°C unter einem Druck von 133 Pa entfernt. Der Rückstand besteht aus 141,6 Teilen einer hochviskosen Flüssigkeit; chemische 31P-Verschiebung = 220, (df.)

20

Beispiel 12

In 8hn/Ilcher Verfahrensweise wie in Beispiel 11 beschrieben, lässt man 19,2 Teile Methylphosphonsäure mit 59,0 Teilen Triäthanolamin reagieren und erhält 76,7 Teile eines flüssigen, viskosen Produkts; chemische 31P-Verschiebung 20,5 (df).

30

Beispiel 13

Man vermischt 25 g (0.22 Mol) 1.4-Diazabioyolo-(2.2.2)octan und 70 g (0.58 Mol) Dimethylmethylphosphonat und erhitst uaf 120°C 3 Stunden lang unter einer Stickstoffamosphäre. Nach dem Akbühen auf Raumtemperatur baut man die Apparatur für die Vakuumdestillation um und entfernt den Überschuse an Dimethylmethylphosphonat bei einem Druck von 1586 Pa durch Erhitzen auf 58°C. Man erhält 77.2 g (97.4 %) einer strohfarbenen Filössigkeit, welche den Hauptpeak bei 20,9 (feldabwärts) mit H₃PO₄ als Referenz bei der 31°P NMR-Spektroskopie zeigt.

45

Beispiel 14

Man erhitzt 47 g (J.5 Mol) 2-Aminopyridin auf 140°C und tropft 124 g (1 Mol) Dimethylmethylphosphonat über einen Zeitraum von 5 Stunden hinzu. Man steigert die Reaktionstemperatur auf 180°C und hält diese Temperatur 9 Stunden lang konstant. Das Reaktionsgemisch wird auf 50°C heruntergekühlt und die Apparatur dir die Destillation umgebaut. Die bei der Reaktion nicht verbrauchten Ausgangsverbindungen werden bei einem Druck von 1596 Pa bis zu einer Gefässtemperatur von 120°C entfernt. Man kühlt das Reaktionsgemisch und 30°C herunter und löst die entstandene dunkelbraune Flüssigkeit in 250 ml Chloroform. Beim Abklählen auf 5°C setzen sich aus der Lösung 30 g einer weissen kristallinen Verbindung ab, welche die folgenden Analysenwerte zeict:

C 44,1 %, H 6,09 %, N 12,84 % und P 13,95 %

Berechnet für C₈H₁₅N₂O₃P:

C 44,0 %, H 6,88 %, N 12,84 % und P 14,22 %.

Die Verbindung schmilzt bei 220°C unter Zersetzung.

60 Die ¹H NMR- und ³¹P NMR-Spektroskopiewerte weise

Die ¹H NMR- und ³¹P NMR-Spektroskopiewerte weisen aus, dass es sich bei der Verbindung um

Parent # EP 149 480 [file///P-/File %25/humbers/1000-1989/1230%20Cyteo%20Industries%20Inn/1250-001sWOUS/parents%20and%20npM26cc/st%20to/%20Parents%20Industries%20Inn/1250-001sWOUS/parents%20and%20npM26cc/st%20to/%20Parents%20Industries%20Inn/1250-001sWOUS/parents%20and%20npM26cc/st%20to/%20Parents%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Ind

handelt.

5

10

20

25

15 Beispiel 15

Man evaporiert das nach Beispiel 15 erhältliche Chloroformfiltrat 3 Stunden lang bei 60°C und erhält so eine dunkelbraune Flüssigkeit, welche folgende Analysendaten aufweist: C 38,01 %, H 7,21 %, N 8,34 % und P 17,97 %.

Berechnet für C₁₁H₂₄N₂O₆P₂:

C 38,60 %, H 7,02 %, N 8,18 % und P 18,13 %.

Die 1H NMR- und 31P NMR-Spektroskopiewerte zeigen, dass es sich bei dem Stoff um

handelt

35 Beispiel 16

Man löst 50,5 g (0,5 Mol) Triäthylamin und 62 g (0,5 Mol) Dimethylmethylphosphonat in 250 ml Mesitylen und erhitzt die Mischung unter Rückfluss insgesamt 22,5 Stunden lang, wobei die Rückflusstemperatur von 133°C auf 154°C zunimmt. Das Reaktionsprodukt scheidet sich aus der Lösung als braungefärbte Flüssigkeit ab. Man kühlt das Reaktionsgemisch auf 30°C ab und baut die Apparatur für die Destillation um. Man entfernt das Mesitylen und die bei der Reaktion nicht verbrauchten Ausgangsstoffe im Vakuum zuerst bei einem Druck von 1596 Pa und dann bei 133 Pa bei einer Temperatur bis zu 190°C. Danach wird die erhaltene dunkel gefärbte Flüssigkeit in Methanol gelöst und die so erhältliche Lösung durch Behandeln mit Aktivkohle entfärbt. Man erhält nach dem Abdampfen des Methanols 87 g (77,3 %) einer strohfarbenen Flüssigkeit, welche die folgenden Analysenwerte zeigt:

C 47,69 %, H 11,05 %, N 6,49 % und P 13,96 %.

Berechnet für C9H24NO3P: C 48.0 %. H 10.67 %. N 6.22 %, P 13,77 %.

Das Reaktionsprodukt zeigt einen einzigen Peak bei 21,1 (feldabwärts) mit H₃PO₄ als Referenz bei der ³¹P NMR-Spektroskopie.

Beispiel 17

55

65

Man erhitzt 124 g (1 Mol) Dimethylmethylphosphonat auf 140°C unter einer Stickstoffatmosphäre und tropft während eines Zeitraums von 6 Stunden 30 g (0,5 Mol) 1,2-Diaminoäthan hinzu, wobei man eine Temperatur von 140°C aufrechterhält. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur erhält man eine dunkelbraune harzähnliche Substanz. Die Entfärbung dieser Substanz erfolgt durch Auflösen in 300 ml Methanol und nachfolgendem Behandeln mit Aktivkohle. Beim Einengen der Lösung auf 200 ml und Abkühlen im Eisbad setzt sich ein schwachgefärbtes kristallines Material ab, welches sich durch Filtrieren abtrennen und im Vakuum trocknen lässt. Man erhält 67 g eines beinahe weissen Feststoffs mit einem Schmelzpunkt von 108 - 112°C. Die Analysenwerte dieser Substanz sind wie folgt: C 30.03 %, H 8.66 %, N 9.39 %, P 20.0 %

Berechnet für C₈H₂₆N₂O₆P₂:

Parest # EP 149 480 [file///P-/File-%09/humbers/1000-1989/1230%20Cyteo%50industries%20inn/1250-001sWOUS/parents%20and%50npM56cc/st%20to/%20Parents%20and%50npM56cc/st%20to/%20Parents%20inn/1250-001sWOUS/parents%20and%50npM56cc/st%20to/%20Parents%20inn/1250-001sWOUS/parents%20and%50npM56cc/st%20to/%20Parents%20inn/1250-001sWOUS/parents%20and%50npM56cc/st%20to/%20Parents%20inn/1250-001sWOUS/parents%20and%50npM56cc/st%20to/%20Parents%20inn/1250-001sWOUS/parents%20inn/1250-001sWOUS/parents%20inn/1250-001sWOUS/parents%20inn/1250-001sWOUS/parents%20inn/1250-001sWOUS/parents%20inn/1250-001sWOUS/parents%20inn/1250-001sWOUS/parents%20inn/1250-001sWOUS/parents%20inn/1250-001sWOUS/parents%20inn/1250-001sWOUS/parents%20inn/1250-001sWOUS/parents%20inn/1250-001sWOUS/parents%20inn/1250-001sWOUS/parents%20inn/1250-001sWOUS/parents%20inn/1250-001sWOUS/parents%20inn/1250-001sWOUS/parents%20inn/1250-001sWOUS/parents%20inn/1250-001sWOUS/parents%20inn/1250-001sWOUS/parents%20inn/1250-001sWOUS/parents%20inn/1250-001sWOUS/parents%20inn/1250-001sWOUS/parents%20inn/1250-001sWOUS/parents%20inn/1250-001sWOUS/parents%20inn/1250-001sWOUS/parents%20inn/1250-001sWOUS/parents%20inn/1250-001sWOUS/parents%20inn/1250-001sWOUS/parents%20inn/1250-001sWOUS/parents%20inn/1250-001sWOUS/parents%20inn/1250-001sWOUS/parents%20inn/1250-001sWOUS/parents%20inn/1250-001sWOUS/parents%20inn/1250-001sWOUS/parents%20inn/1250-001sWOUS/parents%20inn/1250-001sWOUS/parents%20inn/1250-001sWOUS/parents%20inn/1250-001sWOUS/parents%20inn/1250-001sWOUS/parents%20inn/1250-001sWOUS/parents%20inn/1250-001sWOUS/parents%20inn/1250-001sWOUS/parents%20inn/1250-001sWOUS/parents%20inn/1250-001sWOUS/parents%20inn/1250-001sWOUS/parents%20inn/1250-001sWOUS/parents%20inn/1250-001sWOUS/parents%20inn/1250-001sWOUS/parents%20inn/1250-001sWOUS/parents%20inn/1250-001sWOUS/parents%20inn/1250-001sWOUS/parents%20inn/1250-001sWOUS/parents%20inn/1250-001sWOUS/parents%20inn/1250-001sWOUS/parents%20inn/1250-001sWOUS/parents%20inn/1250-001sWOUS/parents%20inn/1250-001sWOUS/parents%20inn/1250-001sW

C 31,16 %, H 8,44 %, N 9,09 %, P 20,13 %,

Die Substanz zeigt einen einzigen Peak bei 28,6 (feldabwärts) mit H₃PO₄ als Referenz bei der ³¹P. Spektroskopie.

Beispiel 18

5

Man erhitzt 124 g (1 Mol) Dimethylmethylphosphonat bei 140°C unter einer Stickstoffatmosphäre, während 34.3 g (0.33 Mol) Diathyltriamin innerhalb eines Zeitraums von 5 Stunden hinzugetropft werden. Danach kühlt man das Reaktionsgemisch auf 30°C ab und baut die Apparatur für die Vakuumdestillation um. Es werden die nicht verbrauchten Reaktanten bei einem Druck von 1596 Pa bei einer Gefässtemperatur von bis zu 150°C entfernt. Man erhält 155 g (97,9 % der Theorie) einer dunkelbraunen harzartigen Substanz. Die Elementaranalyse zeigt die folgenden Werte:

C 31,15 %, H 8,65 %, N 8,29 %, P 19,56 %. Berechnet für C₁₃H₄₀N₃O₉P₃:

C 32,84 %, H 8,42 %, N 8,84 % und P 19,58 %.

Die 31P-Spektroskopie zeigt zwei Peaks; einen grösseren bei 22,6 und einen kleineren bei 21,4 (beide feldabwärts mit H₂PO₄ als Referenz).

Beispiel 19

Man erhitzt 62 g (0,5 Mol) Dimethylmethylphosphonat bei 140°C, während man innerhalb eines Zeitraums von 4 Stunden 39,5 g (0,5 Mol) Pyridin hinzutropft. Dann erhitzt man die Mischung für weitere 2 Stunden bei 140°C und kühlt sie danach auf 30°C ab. Man baut die Apparatur für die Destillation um und entfernt nicht verbrauchte Ausgangsstoffe bei einem Druck von 39,9 Pa und einer Temperatur von maximal 100°C. Man entfernt Spuren von Pyridin durch Auflösen der dunklen Reaktionsmasse in 200 ml Wasser und Behandeln der so erhältlichen Lösung mit Aktivkohle. Nach dem Evaporieren der Lösung bis zur Gewichtskonstanz erhält man 86,2 g (84,9 % der Theorie) eines dunkelbraunen Harzes. Die Analysendaten sind wie folgt:

C 47.98 %, N 7.09 %, N 6.09 % und P 16.07 %

Berechnet für ...:

C 47.29 %, H 6.89 %, N 6.89 % und P 15.27 %

35 Die ³¹P NMR-Spektroskopie zeigt einen einzelnen Peak bei 33,4 (feldabwärts) mit H₂PO₄ als Referenz.

Beispiel 20

Man erhitzt 34 g (0,5 Mol) Imidazol bei 140°C und fügt während eines Zeitraums von 4 Stunden 124 g (1 Mol) Dimethylmethylphosphonat hinzu. Man lässt die Reaktionstemperatur innerhalb von 5 Stunden allmählich auf 185°C ansteigen und erhitzt bei dieser Temperatur weitere 6 Stunden lang. Man kühlt das Reaktionsgemisch auf 30°C ab und baut die Apparatur für die Vakuumdestillation um. Die unverbrauchten Ausgangsstoffe werden durch Destillieren bei einem Druck von 39,9 Pa und einer Gefässtemperatur von bis zu 110°C entfernt. Man erhält 122,5 g (77,5 % der Theorie) eines dunkelbraunen Harzes, welches die folgenden Analysenwerte zeigt: C 34.81 %, H 7.43 %, N 9.11 %, P 19.49 %.

Berechnet für C9H22N2O6P2:

C 34,17 %, H 6,96 %, N 8,86 %, P 19,62 %.

Beispiel 21

50

65

Man erhitzt 43 g (0,5 Mol) Piperazin bei 140°C und tropft während eines Zeitraums von 5 Stunden 124 g (1 Mol) Dimethylmethylphosphonat hinzu und erhitzt die Reaktionsmasse anschliessend bei 150°C 4,5 Stunden lang. Nach dem Abkühlen auf 30°C löst man das bernsteinfarbene Harz in 125 ml Äthanol auf. Man kühlt die so erhaltene Lösung auf -70°C ab und isoliert 53,1 g einer weissen kristallinen Verbindung durch Filtrieren. Diese Verbindung hat einen Schmelzpunkt von 251 - 253°C unter Zersetzung und weist die folgenden Elementaranalysenwerte auf:

C 34,96 %, H 8,77 %, N 8,51 %, P 19,17 %

Berechnet für C₁₀H₂₈N₂O₆P₂:

C 35,92 %, H 8,38 %, N 8,38 %, P 18,56 %.

Die ³¹P NMR-Spektroskopie zeigt einen einzigen Peak bei 24,6 (feldabwärts) mit H₃PO₄ als Referenz.

149-480 [Bis//P:/File NO/Filmbers/1000-1999/1230%20Cyte0%/0Industries%20inc/1250-0014V/OUS/parents%0ound%20npM360dcod%20tor%20Perps 15 of 41

Beispiel 22

Man erhitzt 62 g (0,5 Mol) Dimethylmethylphosphonat bei 140°C und fügt 42,5 g (0,5 Mol) Piperidin während eines Zeitraums von 5 Stunden hinzu. Man setzt das Erhitzen bei 140°C weitere 7 Stunden lang fort. Nach dem Abkühlen auf 30°C rüstet man die Apparatur für die Destillation um und entfernt die nicht verbrauchten Ausgangsstoffe bei einem Druck von 53,2 Pa bei einer Gefässtemperatur von bis zu 150°C. Man erhält 84,5 g (80.9 % der Theorie) einer braunen viskosen Flüssigkeit mit folgenden Elementaranalysenwerten:

C 45.38 %. H 9.50 %. N 7.05 %. P 15.16 %

Berechnet für C₈H₂₀NO₃P:

C 45,93 %, H 9,57 %, N 6,70 %, P 14,83 %.

Beispiel 23

10

25

40

55

Man erhitzt 62 g (0,5 Mol) Dimethylmethylphosphonat bei 140°C und tropft während eines Zeitraums von 4 Stunden 43.5 g (0,5 Mol) Morpholin hinzu. Das Reaktionsgemisch beginnt unter Rückfluss zu kochen, und die Temperatur fällt auf 134°C ab. Man hält das Reaktionsgemisch weitere 3 Stunden lang bei dieser Temperatur. Nach Entfernung der nicht verbrauchten Ausgangsstoffe durch Vakuumdestillation bei einem Druck von 39,9 Pa und einer Gefässtemperatur von bis zu 120°C erhält man 70 g einer dunklen, viskosen Flüssigkeit. Die Elementaranalyse ergibt folgende Werte:

C 39,47 %, H 8,43 %, N 6,22 %, P 14,8 %. Berechnet für C7H18NO4P:

C 39,81 %, H 8,53 %, N 6,63 %, P 14.70 %.

Beispiel 24

30 Man fügt 30 g (0,5 Mol) 1,2-Diaminoāthan innerhalb von 1 Stunde zu einer Lösung von 48 g (0,5 Mol) Methylphosphonsäure in 200 ml Methanol. Man hält das Gemisch auf einer Temperatur von <25°C durch Kühlung in einem Eiswasserbad. Nach 1-stündigem fortgesetztem Rühren verdünnt man das Reaktionsgemisch mit 50 ml Methanol und trennt das Reaktionsprodukt durch Filtrieren ab. Nach dem Vakuumtrocknen bei 50°C erhält man 75,1 g (96,3 % der Theorie) einer weissen kristallinen Substanz mit einem Schmelzpunkt von 242 -244° C und den folgenden Analysenwerten:

C 22.79 %, H 8.2 %, N 17.46 %, P 19.93 %.

Berechnet für C₃H₁₃N₂O₃P:

C 23.08 %, H 8.39 %, N 17.9 %, P 19.84 %.

Beispiel 25

Während eines Zeitraums von 1 Stunde fügt man 107 g (1 Mol) Benzylamin zu 124 g (1 Mol) Dimethylmethylphosphonat bei 140°C unter einer Stickstoffatmosphäre hinzu. Man erwärmt das Reaktionsgemisch bei 140°C weitere 3 Stunden lang und kühlt es danach auf 60°C ab. Man rüstet die Apparatur für die Vakuumdestillation um und entfernt die nicht verbrauchten Ausgangsstoffe bei einem Druck von 1596 Pa und einer Gefässtemperatur von bis zu 140°C. So erhält man 220,5 g einer extrem hygroskopen gelb gefärbten Flössigkeit, welche einen Phosphorgehalt von 13,05 % aufweist.

Für C₁₀H₁₈NO₃P wurde ein P-Gehalt von 13,39 % berechnet.

Beispiel 26

Man fügt innerhalb von 1 Stunde 44 g (0,5 Mol) N,N'-Dimethyläthylendiamin zu 124 g (1 Mol) Dimethylmethylphosphonat bei 140°C unter Stickstoffatmosphäre hinzu. Während dieser Zugabe bewirkt eine exotherme Reaktion eine Steigerung der Temperatur auf 165°C. Das Reaktionsgemisch kühlt man auf 140°C ab und hält diese Temperatur weitere 3 Stunden lang aufrecht, kühlt danach auf 50°C ab und rüstet die Apparatur för die Vakuumdestillation um. Die nicht in die Reaktion eingegangenen Ausgangsstoffe werden durch Destillation bei einer Temperatur von bis zu 140°C bei einem Druck von 1596 Pa entfernt. Man erhält 153,8 g (91,5 %) einer braun gefärbten hygroskopen Flüssigkeit, welche die folgenden Analysenwerte zeigt: C 35,17 %, H 8,58 %, N 8,65 %, P 18,44 %,

Berechnet für C₁₀H₃₀N₂O₆P₂:

65 C 35.71 %, H 8.93 %, N 8.33 %, P 18.45 %

149 480 [file:///P1/File:%09/fumbers/1000-1999/1230%20Cyteo%20Industries%20Ind/1250-0014V/OUS/parents%20and%20apl%20dcyo%20tor%20Perge 20 of 41

Beispiel 27

Man fügt 75 g (1 Mol) 2-Methoxyäthylamin innerhalb 1 Stunde zu 124 g (1 Mol) Dimethylmethylphesphonat bei 140°C unter einer Stickstoffatmosphäre hinzu. Diese Temperatur wird für weitere 3 Stunden aufrechterhalten und danach wird auf 40°C abgekühlt. Man baut die Apparatur für die Vakuumdestillation um und entfernt die unverbrauchten Ausgangsmaterialien durch allmähliches Erhitzen auf eine Temperatur von maximal 140°C bei einem Druck von 1596 Pa. Man gewinnt so 158,8 g (79,8 % der Theonie) einer bernsteinfarbenen Flüssigkeit, welche die folgenden Analysenwerte zelgt:

C 35,95 %, H 9,15 %, N 7,31 %, P 15,89 %.

Berechnet für C₆H₁₈NO₄P:

C 36,17 %, H 9,12 %, N 7,03 %, P 15,54 %.

Beispiel 28

10

Man fügt 64,2 g (0,6 Mol) N-Methylanilin innerhalb von 1 Stunde tropfenweise zu einer Lösung von \$6 g (0,6 Mol) Monomethylmethylphosphonat in 100 ml Methanol, welche in einem Eis/Wasserbad bel <15°C gekühlt wird. Die so erhältliche Lösung wird noch 1 Stunde lang weitergerührt, wonach das Methanol durch Vakuumdestillation entfernt wird. Man erhält 130,1 g einer dunkelbraunen Flüssigkeit mit den folgenden Analysenwerten:

C 49,74 %, H 7,46 %, N 6,34 %, P 14,60 % Berechnet für C₈H₁₆NO₃P:

C 49,77 %, H 7,37 %, N 6,45 %, P 14,29 %

Das Produkt zeigt einen einzigen Peak bei 27,2 (feldabwärts) mit H₃PO₄ als Referenz bei der ³¹P NMR-Spektroskopie.

Beispiel 29

Man fügt 72,6 g (0,6 Mol) N,N-Dimethylanilin innerhalb von 1 Stunde zu einer Lösung von 66 g (0,6 Mol) Monomethylmethylphosphonat in 100 ml Methanol, während man bei < 15°C mittels eines Eis/Wasserbads kühlt. Die so erhältliche Lösung wird noch 1 Stunde lang weitergerührt und danach das Methanol durch Vakuumdestillation entfernt. Man erhält 138,1 g einer blassbräunlichen Flüssigkeit mit den folgen Analysendaten:

C 51,67 %, H 8,00 %, N 5,80 %, P 13,65 %.

Berechnet für C₁₀H₁₈NO₃P:

C 51,94 %, H 7,79 %, N 6,06 %, P 13,42 %

Das Produkt zeigt einen einzigen Peak bei 28,0 (feldabwärts) mit H₃PO₄ als Referenz bei der ³¹P NMR-Spektroskopie.

Beispiel 30

Man erhitzt 55,5 g (0,5 Mol) Chinuclidin bei 120°C unter einer Stickstoffatmosphäre und fügt 62 g 49.5 Mol) Dimethylmethylphosphonat innerhalb von 1 Stunde tropfenweise hinzu. Man hält das Reaktionsgemisch für weitere 4 Stunden bei 120°C und kühlt es dann auf 40°C ab, löst es in 200 ml Methanol und behandelt es mit Aktivkohle. Man erhält nach der Filtration und Vakuumtrocknung 115,1 g (97,9 % der Theorie) einer blassgelblichen hygroskopen Flüssigkeit. Das Produkt zeigt die folgenden Analysenwerte: C 46,29 %, H 9,52 %, N 5,26 %, P 11,56 %.

Berechnet für C10H22NO3P · 1,5H2O:

C 48.80 %, H 9.54 %, N 5.34 %, P 11.83 %.

Beispiel 31

55

Man erhitzt 44 g (0,5 Mol) N,N-Dimethyläthylendiamin unter einer Stickstoffatmosphäre auf 140°€ und tropft innerhalb von 1 Stunde 124 g (1 Mol) Dimethylmethylphosphonat hinzu. Man hält die Temperatur des Reaktionsgemischs für weitere Stunden auf 140°C. Nach dem Abkühlen auf 40°C rüstet man die Apparatur für die Destillation um und entfernt die nicht verbrauchten Ausgangsstoffe bei einem Druck von 1596 Pa und bei einer Temperatur von bis zu 140°C. Man erhält 149,6 g (89,0 % der Theorie) einer braunen Flüssigkeit, welche beim Stehenlassen teilweise auskristallisiert. Das Produkt zeigt die folgenden Analysenwerte:

Paress # EP 149 480 [file///P-/File %204]umbers/1000-1989/1230%20Cyte0%20Industries%20Inn/1250-001sWOUS/parents%20and%20npM260c/ot%20to/%20Pare 21 of 41

C 35,39 %, H 8,61 %, N 8,43 %, P 18,41 %. Berechnet für C₁₀H₃₀N₂O₆P₂: C 35,71 %, H 8,93 %, N 8,33 %, P 18,45 %.

5

Beispiel 32

Man fügt 148,5 g (1,5 Mol) Cyclohexylamin unter einer Stickstoffatmosphäre innerhalb von 2 Stunden zu 186 g (1,5 Mol)-Dimethylmethylphosphonat bei 140°C. Man hält das Reaktionsgemisch weitere 2 Stunden lang bei 140°C und kühlt danach auf 70°C ab. Man baut die Apparatur für die Destillation um und entfernt die nicht verbrauchten Ausgangsstoffe durch Destillation bei einem Druck von 1596 Pa und einer Temperatur von bis zu 140°C. Man erhält 317,1 g (94,8 % der Theorie) eines blassgelblichen, viskosen harzähnlichen Stoffs mit den folgenden Analysendaten: 15

C 48.46 %, H 9,95 %, N 5,98 %, P 13.67 %.

Berechnet für C9H22NO3P:

C 48,43 %, H 9,87 %, N 6,28 %, P 13,90 %.

Die ³¹P NMR-Spektroskopie zeigt einen einzigen Peak bei 22,9 (feldabwärts) mit H₃PO₄ als Referenz.

20

Beispiel 33

Man fügt 46,5 g (0,5 Mol) Anilin innerhalb von 30 Min. zu einer Lösung von 48 g (0,5 Mol) Methylphosphonsäure in 200 ml Methanol bei <15°C. Die aus der Lösung abgesetzte weisse kristalline Verbindung trennt man durch Filtration ab und trocknet sie im Vakuum. Man erhält 76,7 g einer Substanz mit einem Schmelzpunkt von 144 - 146°C, welche die folgenden Analysendaten hat:

C 44,33 %, H 6,37 %, N 7,36 %, P 16,60 %. Berechnet für C7H12NO2P:

C 44,44 %, H 6,35 %, N 7,41 %, P 16,40 %.

Beispiele 34 - 70

35

40

Die folgenden Beispiele illustrieren die Leichtigkeit, mit welcher erfindungsgemäss flammhemmende Polyurethan-Hartschaumstoffmassen aus Polyolen und polymerem Diphenylmethandiisocyanat herstellbar sind.

Die folgende Schaumstofformulierung dient zur Erläuterung der flammhemmenden Wirkung.

Reaktionspartner

Konzentration (Teile)

Thanol R650x81 wie angegeben

Wasser 0,2 Silikonteneid

Trichlorfluormethan 40 zur Erzielung einer Schaumstoffdichte von 30 ± 1 kg/cm³) Flammhemmendes Mittel wie angegeben

Suprasec DND®2 bis zu einem Index von 1 05

50 1. Ein aromatisches Polyol

2. Ein polymeres Diphenylmethandiisocyanat.

Man vermischt die oben bezeichneten Bestandteile 10 Sekunden lang mit Hilfe eines Hochgeschwindigkeitsrührers (2000 Upm) bei Raumtemperatur miteinander, wobei das Isocyanat zuletzt hinzugefügt und die Mischung unmittelbar darauf in eine Kartonform gegossen wird. Die eintretende exotherme Reaktion lässt den Schaum frei aufsteigen. Die Zeitdauer ab Isocyanatzugabe bis zur Bildung einer rahmigen Konsistenz des Gemischs wird als Rahmzeit angegeben. Die für das Erreichen der maximalen Schaumhöhe benötigte Zeit wird als Steigzeit angegeben. Die Zeit, bis der Schaum seine Klebrigkeit verliert, wird als Berührungstrockenzeit angegeben. Nach Erreichen der Berührungstrockenzeit wird der Schaumstoff 3

Tage lang bei Raumtemperatur gealtert.

Nach 3-tägiger Lagerungszeit schneidet man Testmuster aus dem Schaumstoff und unterwirft sie der Grenzsauerstoffkonzentrationsprobe und der Senkrecht-Brennprobe nach DIN 4102 B2. Die Ergebnisse sind in der untenstehenden Tabelle dargestellt, wobei zum Vergleich der gleiche Schaumstoff, jedoch ohne flammhemmendes Mittel, hergestellt wurde (Beispiel 34). Die nach den Beispielen 35 - 70 hergestellten

Schaumstoffe zeigten weder Risse, noch Verwerfungen oder Versengungen.

		Produkt g			Scha	umstoffpar	ameter	Sauer-
	Bsp.	Nummer	Menge	Polyol	Rahm-	Steig-	Berührungs-	stoff-
			(Teile)	Teile	zeit	zeit	trockenzeit	index
5			. ,		(Sek.)	(Sek.)	(Sek.)	96
	34	None	None	100	17	70	120	<21
	35	1	65	45	12	18	25	23,8
	36	ż	38	72	10	18	25	23,8
10	37	3	52,7	57.3	14	22	24 34	24,7
	38	4	31,3	78.7	15	30	40	24,3
	39	5	19,7	90	19	30 25	40 35	24,3
	40	6	18,3	91,7	10	23	39	22,4
	41	7	31	80	. 16	20	34	
15	42	8	52.4	57,6	21	52	81	23,9 23.8
10	43	9	34,1	74,8	12	20	30	
	44	10	25.7	100	10			24,2
	45	11	25,7 58	49,7	10	22 15	34 23	24,6
	46	12	41.4	100	11			24,1
20	47	13	24,7	100	11	29	51	24,6
20	48	14	10	100		24	43	22,8
	49	14	16	100	9 8	21	35	22,7
	50	15	10			20	37	23,5
	50 51	16		100	21	75	140	23,6
25	52	17	10	100	10	20	34	25,0
25	52 53	18	10 13	100	10	14	19	24,2
				100	12	24	30	24,3
	54 55	19	13	100	7	15	29	24,4
		20	10	100	11	16	26	24,6
	56	21	10	100	8	15	27	24,8
3 0	57	22	10	100	21	79	134	25,0
	58	23	10	100	9	16	28	25,0
	59	24	10	100	9	19	31	25,1
	60	25	10	100	22	75	138	22,9
	61	26	10	100	4	10	20	24,7
35	62	27	10	100	10	19	34	25,4
	63	28	10	100	9	19	32	25,7
	64	29	10	100	9	26	56	24,3
	65	30	10	100	15	34	77	24,1
	66	31	10	100	4	11	28	24,8
40	67	32	10	100	5	16	28	25,2
	68	33	10	100	5	17	30	23,7
	69	34	10	100	8	34	70	24,9
	70	2	19	86	13	27	37	25,2
		18	5					

(Fortsetzung)

50	Bsp.	DIN 4 Zeit bis zum Spezifizierungs-	102 B2 Test Maximale Flammenhöhe	Brenn- dauer
,,,		zeichen (Sek.)	(cm)	(Sek.)
	34	3	>20	>60 verbrennt
55				vollständig
	35		12	17
	36		14	17
	37	•	14	12
	38		13	10
30	39		13	13
	40	-	14	10
	41	7	15	14
	42	-	12	8
	43	5	15	15
35	44	-	14	15

Paress # EP 149 480 [file///P-/File-%/04/mbers/1000-1989/1230%20Cyteo%/clindustries%20ino/1250-001sWOUS/parents%20and%/c0npMid-0cc/st%20to/%20Pares 25 of 41

	45	-	14	14
	46	10	15	14
	47	10	15	15
	48		13	10
5	49	_	13	9
-	50		13	10
	51	_	12	12
	52		16	13
	53		12	9
10	54		14	
,,,	55	•	13	11
	56			10
	57	•	12	15
	58	-	12	7
		•	14	15
15	59	-	12	11
	60	-	14	10
	61	-	11	14
	62	-	12	12
	63	-	13	11
20	64	6	15	12
	65	6	17	14
	66	7	15	10
	67	8	15	12
	68	4	17	12
25	69	8	15	12
	70	-	12	8

Belspiele 71 - 74

Die folgenden Belsplele illustrieren die Leichtigkeit, mit welcher erfindungsgemäss flammhemmende elastische Polyurethanschaumstoffmassen aus Polyolen und Toluoldiisocyanat herstellbar sind. Die folgende Schaumstofformulierung dient zur Erläuterung der flammhemmenden Wirkung.

Reaktionspartner Konzentration (Taile)

		Trong (Tone)
	Propylan B383®1	100
	Silikontensid	1
40	Wasser	4 (zur Erzielung einer Schaumstoffdichte von 28+1 kg/cm³)
	Zinn(II)octoat	0.3
	Propamine A ^{®2}	0.4
	Flammhemmendes Mittel	wie angegeben
	Toluoldiisocyanat	bis zu einem Index von 1.08
45	,	and an emonimised von 1,00

Die oben genannten Bestandteile werden mit Hilfe eines Handschnellrührgeräts (2000 Upm) 10 Sekunden lang bei Raumtemperatur miteinander vermischt und dann so schnell wie möglich in eine Kartonform gegossen. Die eintretende exotherme Reaktion gestattet das freie Aufsteigen des Schaums. Nach 7-tägigem Aushärten des Schaums bei Raumtemperatur wurden die in der nachstehenden Tabelle dargestellten physikalischen Eigenschaften festgestellt.

Zum Vergleich wurde ein Schaumstoff aus den gleichen Reaktionspartnern ohne Zusatz eines flammhemmenden Mittels hergestellt, wobei ebenfalls ein Isocyanatindex von 1,08 eingehalten wurde. Nach 3-tägiger Lagerungszeit wurden aus dem Schaumstoff Testmuster herausgeschnitten und der

Horizontal, Brennprobe BS 4735 unterzogen. Die Ergebnisse sind in der nachstehenden Tabelle dargestellt.

		Produkt nach Beispiel		BS 4735 Brenntest		
	Beispiel Nr.	Nummer	Menge (Teile)	Brennlänge (mm)	Brenndauer (Sek.)	
60		keine	nichts	verbrennt	vollständig	
	71	4	22.6	61	52	
	72	5	13,7	90	65	
	73	14	10	28	33	
	74	18	13.7	90	65	
65			-			

149-480 [Tile://P:/File:%00/hiumbers/1000-1999/1230%20Cyteo%20Industries%20Ino/1250-0014V/OUS/parents%20and%20apl%20dc/s5%20br/%20Paren 44-41-41

Beispiele 75 - 76

Es wird im folgenden die Lagerstabilität einer erfindungsgemässe Produkte entheitenden Polyeiformulierung nillustriert. Es wurden zwei Formulierungen hergestellt und deren Viskosität nach der Herstellung und nach 35 tägiger Lagerung gemessen. In einem Fall war nur eine geringfügige Differenz und im anderen Fall keine Anderung in der Viskosität festzustellen.

Formulierung

		Beispiel 75	Beispiel 76
10	Produkt gemäss Beispiel 1	65 Teile	Ō
	Produkt gemäss Beispiel 2	0	38
	Thanol R650x®	45	72
	Silicone DC 193®	2	2
	Refrigerant 11	40	40
15	Isopropyliertes Phenylphosphat	15	15
	Eigenschaften		
	Viskosität mm ² /S am Tag 0	1463	780
	Viskosität mm²/S am Tag 39	1446	780
20			,,,,

Patentansprüche

25

30

35

40

45

1. Aminsalze von Phosphonsäuren der allgemeinen Formel la und/oder lb

worin

- x und y solche ganzen Zahlen sind, dass die Anzahl negativer und positiver Ladungen gleich ist und
- R1 Wasserstoff, Methyl oder eine negative Ladung bedeutet,
- R² Wasserstoff oder Methyl,
- R³ eine durch 1 3 gegebenenfalls durch eine Oxyalkylenkette veretherte Hydroxylgruppen substituierte C₂-C₄-Alkylgruppe bedeuten, wobel sich nicht mehr als eine Hydroxylgruppe an jeweils einem Kohlenstoffatom befindet,
- R⁴ und R⁶ gleich oder verschieden sind und dieselbe Bedeutung wie R³ haben können oder Wasserstoff, eine C₁-C₄-Alkyl₇. Phenyl-, Benzylgruppe oder eine am aromatischen Ring durch eine C₁-C₁₂-Alkylgruppe, eine gegebenenfalls durch eine Oxyalkylenkette veretherte Hydroxylgruppe und/oder 1 - 3 Halogenatome substituierte Phenyl- oder Benzylgruppe bedeuten oder R⁵ eine Gruppe der Formel III

$$-R^{6} \left(\begin{array}{c} R^{8} \\ N \\ -R^{7} \end{array} \right)$$
 (11)

bedeutet, worin R⁶ eine C₂-C₄-Alkylen-, Phenylen-, Xylylen- oder Diphenylmethangruppe oder eine Gruppe der Formel

60

Paress # EP 149 480 [file///P-/File-%/09/mbers/1000-1989/1230%20Cyteo%/clindustries%20ino/1250-001sWOUS/parents%20and%/c0npMiddic/st%20to/%20Pares #5 of 41

ist, wobei aromatische Ringe in einer R6-Gruppe gegebenenfalls durch eine C1-C12-Alkylgruppe, eine gegebenenfalls durch eine Oxyalkylenkette veretherte Hydroxylgruppe und/oder 1 - 3 Halogenatome substituiert sein können, und

R7 Wasserstoff oder Methyl bedeutet, wobei das Stickstoffatom eine positive Ladung trägt, oder R7 nicht 15 vorhanden ist:

R8 Wasserstoff ist oder dieselbe Bedeutung wie R3 hat und n 1 oder 2 bedeutet

5

10

20

35

40

45

50

55

60

oder R4 und R5 gegebenenfalls zusammen mit dem Stickstoffatom einen gegebenenfalls ein Sauerstoffatom enthaltenden 5- oder 6-gliedrigen heterocyclischen Ring bilden; sowie

Z1, Z2 und Z3 gleich oder verschieden sind und Wasserstoff, eine gerad- oder verzweigtkettige C1-C12-Alkylbzw. C₃-C₁₂-Alkenyl- oder Alkinylgruppe, eine C₄-C₁₂-Cycloalkylgruppe, eine gegebenenfalls durch eine gerad-oder verzweigtkettige C₁-C₄-Alkylgruppe, eine C₁-C₄-Alkoxygruppe, Amino, Methylamino, Halogen oder Nitro substituierte Phenyl- oder Naphthylgruppe oder eine C7-C12-Aralkylgruppe bedeuten

oder Z2 und Z3 zusammen mit dem sie verknüpfenden Stickstoffatom ein gesättigtes oder ungesättigtes 3bis 7-gliedriges Ringsystem bilden, welches gegebenenfalls ein weiteres Heteroatom enthält und gegebenenfalls durch eine gerad- oder verzweigtkettige C₁-C₄-Alkylgruppe, eine C₁-C₄-Alkoxygruppe, Amino, Methylamino, eine C1-C4-Aminoalkylgruppe, Halogen oder Nitro substituiert sein kann,

oder Z1. Z2 und Z3 zusammen mit dem sie verknüpfenden Stickstoffatom eine gegebenenfalls ein weiteres Heteroatom enthaltenden 8- bis 12-gliedrigen bicvolischen Ring bilden.

30 oder Z1 eine Gruppe der Formel

darstellt, worin

Alkylen eine Gruppe mit 2 - 12 Kohlenstoffatomen,

v 0 oder eine ganze Zahl von 1 - 5.

R13 Wasserstoff oder eine gerad- bzw. verzweigtkettige C1-C16-Alkylgruppe bedeuten und

Z² sowie Z³ dieselbe Bedeutung wie obenstehend definiert besitzen,

oder Z1 eine Gruppe der Formel

$$\begin{array}{c|c}
 & CH-CH_2O \\
 & R^2
\end{array}$$
oder
$$\begin{array}{c|c}
 & CH_2CHO \\
 & R^2
\end{array}$$

ist, worin

R2 die oben angegebene Bedeutung hat und

R9 eine C1-C12-Alkylgruppe und

p eine ganze Zahl von 1 bis 10, vorzugsweise 1 - 4 bedeuten;

oder Z3 eine Gruppe der Formel IIa

149 480 [file:///P1/File:%09/fumbers/1000-1999/1230%20Cyteo%20Industries%20Ind/1250-0014V/OUS/parents%20and%20apl%20cod%20Ind%20Page 20 of 41

$$-2^{4} \left(\begin{array}{c} z^{5} \\ N-R^{7} \\ z^{2} \end{array} \right)_{n}$$
 (IIa)

darstellt, worin Z⁴ eine C₂·C₁₂·Alkylengruppe, eine Phenylen-, Xylylen- oder Diphenylmethangruppe oder eine 10 Gruppe der Formel



bedeutet, wobei aromatische Ringe in einer Z⁴-Gruppe gegebenenfalls durch eine C₁-C₁₂-Alkylgruppe, Hydroxyl und/oder 1 - 3 Halogenatome substituiert sein können, und

R⁷ Wasserstoff oder Methyl bedeutet, wobei das Stickstoffatom eine positive Ladung trägt, oder R⁷ nicht vorhanden ist;

Z⁵ Wasserstoff oder eine Gruppe gemäss Definition für Z¹ ist und

n 1 oder 2 bedeutet;

oder Z² und Z⁵ mit dem Stickstoffatom einen gegebenenfalls ein weiteres Heteroatom enthaltend 3- bis 7gliedrigen heterocyclischen Ring bilden können,

mit der Massgabe, dass, wenn das Salz der Formel Ia nicht vorhanden ist und R¹ Wasserstoff oder eine negative Ladung, R² Wasserstoff und zwei der Reste Z¹, Z² und Z³ Wasserstoff bedeuten, der andere Rest weder Alkyl noch Alkenyl mit mehr als 7 Kohlenstoffstomen sein kann und

mit der weiteren Massgabe, dass Verbindungen mit den Formeln

40 und

5

15

20

25

$$_{45}$$
 $_{\text{CH}_{3}}^{\text{OH}}$ $_{\text{OH}}^{\text{CH}_{2}}$ $_{\text{CH}_{2}}^{\text{CH}_{2}}$ $_{\text{CH}_{2}}^{\text{CH}_{2}}$ $_{\text{OH}}^{\text{CH}_{2}}$ $_{\text{OH}}^{\text{CH}_{2}}$

ausgenommen sind.

2. Aminsalze nach Anspruch 1, entsprechend der Formel la

worin x, y, R1, R2, R3, R4 und R5 die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben.

3. Aminsalze nach Anspruch 1, entsprechend der Formel Ib

Parent # EP 149 480 [file///P-/File %054]umbers/1000-1989/1230%20Cyteo%50Industries%20Inn/1250-0014VVOUS/parents%20and%60np9%60a.ob%20to/%20Parents%20Inn/1250-0014VVOUS/parents%20and%60np9%60a.ob%20to/%20Parents%20Inn/1250-0014VVOUS/parents%20and%60np9%60a.ob%20to/%20Parents%20Inn/1250-0014VVOUS/parents%20and%60np9%60a.ob%20to/%20Parents

$$\begin{bmatrix} 0 & \bigcirc \\ 0 & \bigcirc \\ CH_3^{-p} & \bigcirc \\ 0R^1 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} R_2^2 & 2^1 \\ 2^3 & 2^2 \end{bmatrix}$$
(1b)

worin x, y, R1, R2, Z1, Z2 und Z3 die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben.

- 4. Aminsalze nach Anspruch 1, worin R1 Methyl bedeutet.
 - 5. Aminsalze nach Anspruch 1, worin R2 in der Formel la Methyl sowie R3 und R4 Hydroxyäthyl bedeuten.
 - 6. Aminsalze nach Anspruch 1, worin R1 und R2 Methyl bedeuten.
- 7. Aminsalze nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass im Fall von Substitution der Hydroxylgruppen in R3, R4 und R5 durch eine Oxyalkylenkette, die Kette die Formel



5 aufweist, worin

R2 Wasserstoff oder Methyl und

- p eine ganze Zahl von 1 bis 10 bedeuten.
- Verfahren zur Herstellung von Aminsalzen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man Methylphosphonsäure bzw. deren Ester der Formel III

35

5

10

20

30

40

45

60

65

R² die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung hat und R¹⁰ für Wasserstoff oder Methyl steht.

mit einem Amin der Formel IV und/oder V

$$z^{5}-N-R^{3}$$
 $z^{3}-N-2$ z^{3}

worin R³, R⁴, R⁵, Z¹, Z² und Z³ die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben, in einem wässrigen oder organischen Lösungsmittel sowie gegebenerfalls in einer Inertgasatmosphäre, und nötigenfalls unter Erhitzen, um die Salzbildung zu veranlassen, umsetzt. 9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass als Verbindung der Formel III

- Dimethylmethylphosphonat vorliegt, und die Reaktion durch Erhitzen auf Temperaturen bis zu 200°C durchgeführt wird.
- Verwendung von Aminsalzen der Formel la und/oder lb nach Anspruch 1 als Flammhemmstoffe für Polyurethane und Polyisocyanurate.
 - 11. Polyurethane bzw. Polyisocyanurate enthaltend flammhemmende Aminsalzen der Formel la und/oder lb

Parest # EP 149 480 [file///P-/File-%09/humbers/1000-1989/1230%20Cyteo%20Industries%20Inn/1250-001sWOUS/parents%20and%20npM26cc/st%20to/%20Pares & of 41

worin

5

10

15

20

30

35

45

50

60

x und y solche ganzen Zahlen sind, dass die Anzahl negativer und positiver Ladungen gleich ist und R1 Wasserstoff, Methyl oder eine negative Ladung bedeutet.

R2 Wasserstoff oder Methyl,

R3 eine durch 1 - 3 gegebenenfalls durch eine Oxyalkylenkette veretherte Hydroxylgruppen substituierte C2-C4-Alkylgruppen bedeuten, wobei sich nicht mehr als eine Hydroxylgruppe an jeweils einem Kohlenstoffatom 25 befindet,

R4 und R5 gleich oder verschieden sind und dieselbe Bedeutung wie R3 haben können oder Wasserstoff, eine C1-C4-Alkyl-, Phenyl-, Benzylgruppe oder eine am aromatischen Ring durch eine C1-C12-Alkylgruppe, eine gegebenenfalls durch eine Oxyalkylenkette veretherte Hydroxylgruppe und/oder 1 - 3 Halogenatome substituierte Phenyl- oder Benzylgruppe bedeuten

oder R⁵ eine Gruppe der Formel II

$$-R^{6} \underbrace{\begin{pmatrix} R^{8} \\ K \\ R^{4} \end{pmatrix}}_{R^{4}} Z^{7}$$
(11)

bedeutet, worin R⁸ eine C₂-C₄-Alkylen-, Phenylen-, Xylylen- oder Diphenylmethangruppe oder eine Gruppe der Formel

ist, wobei aromatische Ringe in einer R6-Gruppe gegebenenfalls durch eine C1-C12-Alkylgruppe, eine gegebenenfalls durch eine Oxyalkylenkette veretherte Hydroxylgruppe und/oder 1 - 3 Halogenatome substituiert sein können, und

R7 Wasserstoff oder Methyl bedeutet, wobei das Stickstoffatom eine positive Ladung trägt, oder R7 nicht vorhanden ist:

R8 Wasserstoff ist oder dieselbe Bedeutung wie R3 hat und

n 1 oder 2 bedeutet

oder R4 und R5 gegebenenfalls zusammen mit dem Stickstoffatom einen gegebenenfalls ein Sauerstoffatom enthaltenden 5- oder 6-gliedrigen heterocyclischen Ring bilden; sowie

Z1, Z2 und Z3 gleich oder verschieden sind und Wasserstoff, eine gerad- oder verzweigtkettige C1-C12-Alkylbzw. C₃-C₁₂-Alkenyl- oder Alkinylgruppe, eine C₄-C₁₂-Cycloalkylgruppe, eine gegebenenfalls durch eine geradoder verzweigtkettige C1-C4-Alkylgruppe, eine C1-C4-Alkoxygruppe, Amino, Methylamino, Halogen oder Nitro substituierte Phenyl- oder Naphthylgruppe oder eine C7-C12-Aralkylgruppe bedeuten

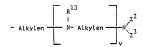
oder Z² und Z³ zusammen mit dem sie verknüpfenden Stickstoffatom ein gesättigtes oder ungesättigtes 3bis 7-gliedriges Ringsystem bilden, welches gegebenenfalls ein welteres Heteroatom enthält und

Parest # EP 149 480 [file///P-/File-%204]umbers/1000-1989/1230%20Cyte0%:0Industries%20tro/1230-001sWOUS/parents%20and%20aph%26ac/st%20to/%20Pare 25 of 41

gegebenenfalls durch eine gerad- oder verzweigtkettige C_1 - C_4 -Alkylgruppe, eine C_1 - C_4 -Alkoxygruppe, Amino, Methylamino, eine C_1 - C_4 -Aminoalkylgruppe, Halogen oder Nitro substituiert sein kann,

oder Z1, Z2 und Z3 zusammen mit dem sie verknüpfenden Stickstoffatom eine gegebenenfalls ein weiteres Heteroatom enthaltenden 8- bis 12-gliedrigen bicyclischen Ring bilden.

oder Z1 eine Gruppe der Formel



darstellt, worin

5

10

25

30

35

40

45

50

Alkylen eine Gruppe mit 2 - 12 Kohlenstoffatomen,

v 0 oder eine ganze Zahl von 1 - 5.

R13 Wasserstoff oder eine gerad- bzw. verzweigtkettige C1-C16-Alkylgruppe bedeuten und Z² sowie Z³ dieselbe Bedeutung wie obenstehend definiert besitzen,

oder Z1 eine Gruppe der Formel 20

ist worin

R2 die oben angegebene Bedeutung hat und

R⁹ eine C₁-C₁₂-Alkylgruppe und p eine ganze Zahl von 1 bis 10, vorzugsweise 1 - 4 bedeuten; oder Z3 eine Gruppe der Formel IIa

$$-z^4 \frac{\left(z^5\right)^{\frac{1}{N-R}}}{\left(z^2\right)^{\frac{1}{N}}}$$
 (IIa)

darstellt, worin Z⁴ eine C₂-C₁₂-Alkylengruppe, eine Phenylen-, Xylylen- oder Diphenylmethangruppe oder eine Gruppe der Formel

bedeutet, wobei aromatische Ringe in einer Z4-Gruppe gegebenenfalls durch eine C1-C12-Alkylgruppe, . Hydroxyl und/oder 1 - 3 Halogenatome substituiert sein können, und

55 R7 Wasserstoff oder Methyl bedeutet, wobei das Stickstoffatom eine positive Ladung trägt, oder R7 nicht vorhanden ist:

Z5 Wasserstoff oder eine Gruppe gemäss Definition für Z1 ist und

n 1 oder 2 bedeutet:

oder Z² und Z⁵ mit dem Stickstoffatom einen gegebenenfalls ein weiteres Heteroatom enthaltenden 3- bis 7gliedrigen heterocyclischen Ring bilden können, mit der Massgabe, dass die Verbindung mit der Formel

Parent # EP 149 480 [file///P-/File %254/umbers/1000-1989/1230%20Cyteo%20Industries%20Ind/1250-0014V/OUS/parents%20and%60np9%60c/s9%20to/%20Pare 30 of 41

für Polyurethane ausgenommen ist

Claims

5

10

15

20

25

40

45

50

55

1. An amine salt of a phosphonic acid of the general formula la and/or lb

30 in which

x and y are integers such that the number of negative and positive charges are the same and R¹ is hydrogen, methyl or a negative charge, R² is hydrogen or methyl.

R3 is a C2-C4alkyl group substituted by 1 - 3 hydroxyl groups which may be etherified by an oxyalkylene

chain, there being not more than one hydroxyl group on any one carbon atom,

R⁴ and R⁵ may be the same or different and may be as defined for R³, or hydrogen, a C₁-C₄alkyl group, a

phenyl group, a benzyl group, or a phenyl or benzyl group substituted on the aromatic ring by a C₁-C₁₂alkyl
group, a hydroxyl group which may be etherified by an oxyalkylene chain, and/or 1 - 3 halogen atoms, or

R⁵ is a croup of the formula II

$$-R^{6}\begin{pmatrix} R^{6} \\ 1 \\ N \\ -R^{7} \\ R^{4} \end{pmatrix}$$
 (II)

in which R⁶ is a C₂-C₄alkylene group, a phenylene group, a xylylene group, a diphenyl methanegroup or a group of the formula

60 in which aromatic rings in a group R⁶ may be substituted by a C₁-C₁₂alkyl group a hydroxyl group which may be etherified by an oxyalkylene chain, and/or 1 - 3 halogen atoms, and

 ${\sf R}^7$ is hydrogen or methyl, in which cases the nitrogen atom carries a positive change, or ${\sf R}^7$ is absent; ${\sf R}^8$ is hydrogen or as defined for ${\sf R}^3$ and

n is 1 or 2; or R⁴ and R⁵, if desired together with the nitrogen, form a 5 or 6 membered heterocyclic ring, optionally containing an oxygen atom; and

Paress # EP 149 480 [files///P-/File %204]umbers/1000-1989/1230%20Cyteo%20Industries%20Inn/1250-001sWOUS/parents%20and%20npM60cc/st%20to/%20Pares 31 of 41

Z1, Z2 and Z3 are the same or different and are hydrogen, a straight-chain or branched-chain C1-C12alkyl group, a straight-chain or branched-chain C3-C12alkenyl group, a straight-chain or branched-chain C3-C12alkynyl group, a C4-C12cycloalkyl group, a phenyl or naphthyl group which may be substituted by a straightchain or branched-chain C₁-C₄alkyl group, a C₁-C₄alkoxy group, amino, methylamino, halogen or nitro, or a C₇-C12aralkyl group;

or Z² and Z³ together with the nitrogen atom to which they are attached form a saturated or unsaturated 3 - 7 membered ring system which may optionally contain another hetero atom and may be substituted by a straight-chain or branched-chain C₁-C₄alkyl group, a C₁-C₄alkoxy group, amino, methylamino, a C₁-C.aminoalkyl group, halogen or nitro:

or Z1, Z2 and Z3 together with the nitrogen atom to which they are attached form an 8 - 12 membered bicyclic ring, optionally containing another hetero atom,

or Z1 is a group of the formula

in which

10

15

20

30

45

50

55

n is 1 or 2:

alkylene is a group having 2 - 12 carbon atoms,

v is 0 or an integer from 1 - 5

R13 is hydrogen or a straight-chain or branched-chain C1-C16alkyl group, and Z2 and Z3 are as defined above:

25 or Z1 is a group of the formula

35 in which

R2 is as defined above,

R9 is a C1-C12alkyl group and

p is an integer from 1 to 10, preferably from 1 to 4;

or Z3 is a group of the formula IIa

$$-z^{4} \underbrace{\begin{pmatrix} z^{5} \\ N-R^{7} \\ z^{2} \end{pmatrix}}_{n}$$
 (IIa)

in which Z4 is a C2-C12alkylene group, a phenylene group, a xylylene group, a diphenylmethane group or a group of the formula

- 60 in which aromatic rings in a group Z⁴ may be substituted by a C₁-C₁₂alkyl group, hydroxyl and/or 1 - 3 halogen
 - R7 is hydrogen or methyl, in which cases the nitrogen atom carries a positive charge, or R7 is absent; Z5 is hydrogen or a group as defined for Z1 and
- 65 or Z2 and Z5 may form, with the nitrogen atom, a 3 - 7 membered heterocyclic ring, optionally containing

Paress # EP 149 480 [lile///P-/File-%094/umbers/1000-1989/1230%20Cyteo%50Industries%20Inn/1250-001sWOUS/parents%20and%50npM56cc/st%20to/%20Parents%20Inn/1250-001sWOUS/parents%20and%50npM56cc/st%20to/%20Parents%20Inn/1250-001sWOUS/parents%20and%50npM56cc/st%20to/%20Parents%20Inn/1250-001sWOUS/parents%20and%50npM56cc/st%20to/%20Parents%20Inn/1250-001sWOUS/parents%20and%50npM56cc/st%20to/%20Parents%20Inn/1250-001sWOUS/parents%20and%50npM56cc/st%20to/%20Parents%20Inn/1250-001sWOUS/parents%20Inn/1250-001sWOUS/parents%20And%50npM56cc/st%20to/%20Parents%20Inn/1250-001sWOUS/parents%20And%50npM56cc/st%20To/m56cc/st%20And%50npM56cc/st%20And%50npM56cc/st%20And%50npM56cc/st%20And%50npM56cc/st%20And%50npM56cc/st%20And%50npM56cc/st%20And%50npM56cc/st%20And%50npM56cc/st%20And%50npM56cc/st%20And%50npM56cc/st%20And%50npM56cc/st%20And%50npM56cc/st%20And%50npM56cc/st%20And%50npM56cc/st%20And%50npM56cc/st%20And%50npM56cc/st%20And%50npM56cc/st%20And%50npM56cc/st%20And%50npM56cc/st%20And%50npM56cc/st%20And%50npM56cc/st%20And%50npM56cc/st%20And%50npM56cc/st%20And%50npM56cc/st%20And%50npM56cc/st%20And%50npM56cc/st%20And%50npM56cc/st%20And%50npM56cc/st%20And%50npM56cc/st%20And%50npM56cc/st%20And%50npM56cc/st%20And%50npM56cc/st%20And%50npM56cc/st%20And%50npM56cc/st%20And%50npM56cc/st%20And%50npM56cc/st%20And%50npM56cc/st%20And%50npM56cc/st%20And%50npM56cc/st%20And%50npM56cc/st%20And%50npM56cc/st%20And%50npM56cc/st%20And%50npM56cc/st%20And%50npM56cc/st%20And%50npM56cc/st%20And%50npM56cc/st%20And%50npM56cc/st%20And%50npM56cc/st%20And%50npM56cc/st%20And%50npM56cc/st%20And%50npM56cc/st%20And%50npM56cc/st%20And%50npM56cc/st%20And%50npM56cc/st%20And%50npM56cc/st%20And%50npM56cc/st%20And%50npM56cc/st%20And%50npM56cc/st%20And%50npM56cc/st%20And%50npM56cc/st%20And%50npM56cc/st%20And%50npM56cc/st%20And%50npM56cc/st%20And%50npM56cc/st%20And%50npM56cc/st%20And%50npM56cc/st%20And%50npM56cc/st%20And%50npM56cc/st%20And%50npM56cc/st%20And%50npM56cc/st%20And%50npM56cc/st%20And%50npM56cc/st%20And%50npM56cc/st%20And%50npM56cc/st%20And%50npM56cc/st%20And%5

another hetero atom:

provided that when the salt of the formula la is absent and R^1 is hydrogen or a negative charge, R^2 is hydrogen and two of the radicals Z^1 , Z^2 and Z^3 are hydrogen, the other radical cannot be alkyl or alkenyl having more than I^2 or action atoms.

and further provided that compounds having the formulae

and

10

15

20

25

30

35

ΔN

are excepted.

2. An amine salt as claimed in claim 1 which has the formula la

in which x, y, R1, R2, R3, R4 and R5 are as defined in claim 1.

3. An amine salt as claimed in claim 1 which has the formula lb

45 in which x, y, R1, R2, Z1, Z2 and Z3 are as defined in claim 1.

4. An amine salt as claimed in claim 1, in which R1 is methyl.

5. An amine salt as claimed in claim 1, in which R2 in formula la is methyl and R3 and R4 are hydroxyethyl.

6. An amine salt as claimed in claim 1, in which R1 and R2 are methyl.

7. An amine salt as claimed in claim 1, wherein, when the hydroxyl groups in R³, R⁴ and R⁵ are substituted by an oxyalkylene chain, the chain has the formula

in which

R² is hydrogen or methyl and

p is an integer from 1 to 10.

8. A process for preparing an amine salt as claimed in claim 1, which comprises reacting methylphosphonic acid or the ester thereof of the formula III

65

55

Parest # EP 149 480 [file///P-/File-%09/humbers/1000-1989/1230%20Cyteo%50industries%20inn/1250-001sWOUS/parents%20and%60npM60dc/st%20to/%20Pare 35 of 41

in which

5

15

R² is as defined in claim 1 and R¹⁰ is hydrogen or methyl,

10 with an amine of the formula IV and/or V

20 in which R3, R4, R5, Z1, Z2 and Z3 are as defined in claim 1, in an aqueous or organic solvent and optionally under an inert gas atmosphere, and heating if necessary to cause the salt to form.

9. A process as claimed in claim 8, wherein the compound of formula III is dimethyl methylphosphonate and the reacted is effected by heating at temperatures up to 200°C.

25 10. The use of amine salts of the formula la and/or lb as claimed in claim 1 as flame retardants for polyurethanes and polyisocyanurates.

11. A polyurethane or polyisocyanurate containing a flame-retardant amine salt of the formula la and/or lb

30
$$\begin{bmatrix}
0 & \bigcirc \\
0 & \bigcirc \\
0 & \bigcirc \\
0 & \bigcirc
\end{bmatrix}_{X} \cdot \begin{bmatrix}
R_{0}^{2} & R^{3} \\
R^{3} & R^{4}
\end{bmatrix}_{Y}$$
40
$$\begin{bmatrix}
0 & \bigcirc \\
0 & \bigcirc \\
0 & \bigcirc
\end{bmatrix}_{X} \cdot \begin{bmatrix}
R_{0}^{2} & Z^{1} \\
Z^{3} & Z^{2}
\end{bmatrix}_{Y}$$
(1b)

in subjet

50

60

x and y are integers such that the number of negative and positive charges are the same and \mathbb{R}^1 is hydrogen, methyl or a negative charge,

R² is hydrogen, methyl,

R³ is a C₂-C₄alkyl group substituted by 1 - 3 hydroxyl groups which may be etherified by an oxyalkylene chain, there being not more than one hydroxyl group on any one carbon atom,

clean, mere being not inner man one mydroxyl group on any one carbon atom, R⁴ and R⁵ may be the same or different and may be as defined for R³, or hydrogen, a C₁-C₄alkyl group, a phenyl group, a benzyl group, or a phenyl or benzyl group substituted on the aromatic ring by a C₁-C₁zalkyl group, a hydroxyl group which may be etherfitted by an oxyalkylene chain, and/or 1 - 3 halogen atoms.

55 or R5 is a group of the formula II

$$-R^{6} \underbrace{\begin{pmatrix} R^{8} \\ 1 \\ N \\ R^{4} \end{pmatrix}}_{R}^{7}$$
(II)

in which R⁶ is a C₂-C₄alkylene group, a phenylene group, a xylylene group, a diphenylmethane group or a group of the formula

149-480 [Bis//P-/File 9/00/Humbers/1000-1999/1230%20Cyteo%/Olndustries%20inc/1250-0014V/OUS/parents%20and%20ap%60dcxx%20br/%20Parents%10and%20ap%60dcxx%20br/%20Parents%10and%20ap%60dcxx%20br/%20Parents%10and%20ap%60dcxx%20br/%20Parents%10and%20ap%60dcxx%20br/%20Parents%10and%20ap%60dcxx%20br/%20Parents%10and%20ap%60dcxx%20br/%20Parents%10and%20ap%60dcxx%20br/%20Parents%10and%20ap%60dcxx%20br/%20Parents%10and%20ap%60dcxx%20br/%20Parents%10and%20ap%60dcxx%20br/%20Parents%10and%20ap%60dcxx%20br/%20Parents%10and%20ap%60dcxx%20br/%20Parents%10and%20ap%60dcxx%20br/%20Parents%10and%20ap%60dcxx%20br/%20Parents%10and%20ap%60dcxx%20br/%20Parents%10and%20ap%60dcxx%20br/%20Parents%10and%20ap%60dcxx%20br/%20Parents%10and%20ap%60dcxx%20br/%20Parents%10and%20ap%60dcxx%20br/%20Parents%10and%20ap%60dcxx%20br/%20Br/%20Br/%20Br/%20Br/%20Br/%20Br/%20Br/%20Br/%20Br/%20Br/%20Br/%20Br/%20Br/%20Br/%20Br/%20Br/%20Br/%20Br/%20Br/%20Br/%20Br/%20Br/%20Br/%20Br/%20Br/%20Br/%20Br/%20Br/%20Br/%20Br/%20Br/%20Br/%20Br/%20Br/%20Br/%20Br/%20Br/%20Br/%20Br/%20Br/%20Br/%20Br/%20Br/%20Br/%20Br/%20Br/%20Br/%20Br/%20Br/%20Br/%20Br/%20Br/%20Br/%20Br/%20Br/%20Br/%20Br/%20Br/%20Br/%20Br/%20Br/%20Br/%20Br/%20Br/%20Br/%20Br/%20Br/%20Br/%20Br/%20Br/%20Br/%20Br/%20Br/%20Br/%20Br/%20Br/%20Br/%20Br/%20Br/%20Br/%20Br/%20Br/%20Br/%20Br/%20Br/%20Br/%20Br/%20Br/%20Br/%20Br/%20Br/%20Br/%20Br/%20Br/%20Br/%20Br/%20Br/%20Br/%20Br/%20Br/%20Br/%20Br/%20Br/%20Br/%20Br/%20Br/%20Br/%20Br/%20Br/%20Br/%20Br/%20Br/%20Br/%20Br/%20Br/%20Br/%20Br/%20Br/%20Br/%20Br/%20Br/%20Br/%20Br/%20Br/%20Br/%20Br/%20Br/%20Br/%20Br/%20Br/%20Br/%20Br/%20Br/%20Br/%20Br/%20Br/%20Br/%20Br/%20Br/%20Br/%20Br/%20Br/%20Br/%20Br/%20Br/%20Br/%20Br/%20Br/%20Br/%20Br/%20Br/%20Br/%20Br/%20Br/%20Br/%20Br/%20Br/%20Br/%20Br/%20Br/%20Br/%20Br/%20Br/%20Br/%20Br/%20Br/%20Br/%20Br/%20Br/%20Br/%20Br/%20Br/%20Br/%20Br/%20Br/%20Br/%20Br/%20Br/%20Br/%20Br/%20Br/%20Br/%20Br/%20Br/%20Br/%20Br/%20Br/%20Br/%20Br/%20Br/%20Br/%20Br/%20Br/%20Br/%20Br/%20Br/%20Br/%20Br/%20Br/%20Br/%20Br/%20Br/%20Br/%20Br/%20Br/%20Br/%20Br/%

in which aromatic rings in a group R^6 may be substituted by a C_1 - C_{12} alkyl group, a hydroxyl group which may be etherified by an oxyalkylene chain, and/or 1 - 3 halogen atoms and

R7 is hydrogen or methyl in which cases the nitrogen atom carries a positive charge or R7 is absent;

R8 is hydrogen or as defined for R3 and n is 1 or 2:

or R⁴ and R⁵, if desired together with the nitrogen, for a 5 or 6 membered heterocyclic ring, optionally

containing an oxygen atom; and Z¹/₂ z and Z³ are the same or different and are hydrogen, a straight-chain or branched-chain C₂-C₂₉lk(ryl group, a straight-chain or branched-chain C₂-C₂₉lk(ryl group, a straight-chain or branched-chain C₂-C₂₉lk(ryl group, a Sc²-C₂-Cycololk(v) group, a bendy or anothyld group within may be substituted by a straight-chain or branched-chain C₂-C₂₉lk(ryl) group, a Sc²-C₂-Cycololk(v) group, a bendy or anothyld group within may be substituted by a straight or substituted by a s

group, a straight-chain or branched-chain C₂-Ct₂alkenyl group, a straight-chain or branched-chain C₂-Ct₂alkenyl group, a Ct₂-Ct₂yoloalkyl group, a phenyl or naphthyl group which may be substituted by a straightchain or branched-chain C₁-C₄alkyl group, a Ct₁-C₄alkoxy group, amino, methylamino, halogen or nitro, or a Ct₂-Ct₂aralkyl group; or Z² and Z³ together with the nitrogen atom to which they are attached form a saturated or unsaturated 3 - 7

or 2- and 2- together with the introgen atom to which they are attached form a saturated or unsaturated 3-7 membered ring system which may optionally contain another hetero atom and may be substituted by a straight-chain or branched-chain C₁-C₄alkyl group, a C₁-C₄alkoxy group, amino, methylamino, a C₁-C₄aminosalkyl group, halogen or nitro:

or Z1, Z2 and Z3 together with the nitrogen atom to which they are attached form an 8 - 12 membered blcyclic ring optionally containing another hetero atom or

Z1 is a group of the formula 30

in which

35

40

45

50

60

5

10

15

alkylene is a group having 2 - 12 carbon atoms,

v is 0 or an Integer from 1 to 5,

R13 is hydrogen or a straight-chain or branched-chain C1-C16alkyl group, and

 Z^2 and Z^3 are as defined above; or Z^1 is a group of the formula

in which

R² is as defined above.

R9 is a C1-C12alkyl group and

55 p is an integer from 1 to 10, preferably 1 - 4; or Z³ is a group of the formula IIa

$$-z^4 \frac{\begin{pmatrix} z^5 \\ 1 \\ N - R^7 \\ z^2 \end{pmatrix}}{(IIa)}$$

in which Z⁴ is a C₂-C₁₂alkylene group, a phenylene group, a xylylene group, a diphenylmethane grop or a group of the formula

Paress # EP 149 480 [lile///P-/File-%09/humbers/1000-1989/1230%20Cyteo%20Industries%20Inn/1250-001sWOUS/parents%20and%20npM26cc/st%20to/%20Parents%20Industries%20Inn/1250-001sWOUS/parents%20and%20npM26cc/st%20to/%20Parents%20Industries%20Inn/1250-001sWOUS/parents%20and%20npM26cc/st%20to/%20Parents%20Industries%20Inn/1250-001sWOUS/parents%20and%20npM26cc/st%20to/%20Parents%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Indus

in which aromatic rings in a group \mathbb{Z}^4 may be substituted by a C_1 - C_{12} alkyl group, hydroxyl and/or 1 - 3 halogen atoms, and

R7 is hydrogen or methyl, in which cases the nitrogen atom carries a positive charge, or R7 is absent;

 Z^5 is hydrogen or a group as defined for Z^1 and n is 1 or 2:

or Z² and Z⁵ may form, with the nitrogen atom, a 3 - 7 membered heterocyclic ring optionally containing another hetero atom, provided that the compound having the formula

is excepted for polyurethanes.

Revendications

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

1. Sels d'amines d'acides phosphoniques, de formule générale la et/ou lb

dans lesquelles

x et y sont des nombres entiers tels que le nombre des charges négatives est égal au nombre des charges positives, et

R1 représente un atome d'hydrogène, un groupe méthyle ou une charge négative:

R² représente un atome d'hydrogène ou un groupe méthyle;

 R^2 représente un groupe alkyle en C_2 à C_4 substitué par $\mathsf{1}$ à 3 fois par des groupes hydroxyles éventuellement éthérifiés par une chaîne oxyalkyléne, chaque atome de carbone ne portant pas plus d'un groupe hydroxyle;

R⁴ et R⁵ sont identiques ou différents et peuvent avoir le même sens que R³ ou bien représenter un atome d'hydrogène, un groupe alkyle en C₁ à C₂, un groupe phênyle, un groupe benzyle ou un groupe phênyle ou benzyle (substitué sur le noyau benzénique par un groupe alkyle en C₁ à C₁₂, par un groupe hydroxyle éventuellement éthérifié par une chaîne oxyalkylène et/ou par 1 à 3 atomes d'halogène).

ou bien R5 représente un groupe de formule II

149-480 [Bis//P-/File NO/Filmbers/1000-1999/1230%20Cyteo%20Industries%20Inc/1250-0014VOUS/parents%20and%20ap%35doco%550tor%2CParps 35 of 41

$$-R \stackrel{6}{\underbrace{\binom{1}{N}-R^{7}}_{R^{4}}}_{n}$$

où R⁶ représente un groupe alkylène en C₂ à C₄, un groupe phénylène, xylylène ou diphénylméthane, ou un groupe de formule

les noyaux aromatiques d'un groupe R8 pouvant éventuellement être substitués par un groupe alkyle en C_1 à C_2 par un groupe hydroxyle éventuellement éthérifié par une chaîne oxyalkylène, et/ou par 1 à 3 atomes d'halogène, et

R7 représente un atome d'hydrogène ou un groupe méthyle, l'atome d'azote portant une charge positive, ou 25 bien R7 n'est pas présent;

R8 représente un atome d'hydrogène ou a le même sens que R3, et

ou bien R⁴ et R⁵ forment, avec l'atome d'azote, un noyau hétérocyclique pentagonal ou hexagonal contenant éventuellement un atome d'oxygène; et

2). 22 et 23 sont identiques ou différents et représentent chacun un atome d'hydrogène, un groupe alkyle en C, à C₁₂ ou alcényle en C₂ at C₁₂. de l'active ou ramifiés, un groupe cycloalkyle en C₂ à C₁₂. un groupe phényle ou naphtyle (éventuellement substitué par un groupe alkyle en C, à C₁, linéaires ou ramifiés, par un groupe alcoxy en C₁ à C₄, par un groupe amino, méthylamino, halogèno ou nitro) ou un groupe aralkyle en C₂ à C₁₂.

35 ou bien 22 et Z3 forment avec l'atome d'azote auquel ils sont reliès, un système cyclique triangulaire à heptagonal, saturé ou insaturé, qui contient éventuellement un autre hétéroatome et peut éventuellement être substitué par un groupe alkyle en C1 à C4, linéaire ou ramifié, par un groupe alcoxy en C7 à C4, par un groupe amino, méthylamino, par un groupe aminoalkyle en C7 à C4, par de l'Phalogène ou par un groupe nitro;

ou bien Z¹, Z² et Z³, pris avec l'atome d'azote auquel ils sont reliès, forment un noyau bicyclique comportant 8 à 12 chainons et contenant éventuellement un autre hétéroatome, ou bien Z¹ représente un groupe de formule

alkylène représente un groupe ayant 2 à 12 atomes de carbone.

v est nul ou est un nombre entier valant 1 à 5, R¹³ représente un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle en C₁ à C₁₆, linéaire ou ramifié, et Z² et Z³ ont le même sens que celui défini ci-dessus.

ou bien Z1 représente un groupe de formule

65 R² a le sens indíqué ci-dessus et

5

15

20

45

50

55

149-480 [file://[P-/File:%05/A]umbers/1000-1999/1230%20Cyte:o%f/0Industries%20ino/1250-50149VOUS/parents%20and%fc0npl%fc0cos%fc0tor%fc0tor%20

R9 représente un groupe alkyle en C1 à C12, et p est un nombre entier valant 1 à 10, de préférence 1 à 4; ou bien Z3 représente un groupe de formule lla

5

10

15

20

30

60

65

$$-2^{4} \frac{z^{5}}{{}_{N-R}^{7}}$$

$$z^{2}$$

$$z^{2}$$

$$z^{2}$$

$$z^{2}$$

$$z^{2}$$

$$z^{2}$$

$$z^{3}$$
(IIa)

dans laquelle \mathbb{Z}^4 représente un groupe alkylène en \mathbb{C}_2 à \mathbb{C}_{12} , un groupe phénylène, xylylène ou diphenylmethane, ou un groupe de formule

où les noyaux aromatiques d'un groupe Z4 peuvent éventuellement être substitués par un groupe alkyle en C1 à C₁₂, par un groupe hydroxyle et/ou par 1 à 3 atomes d'halogène, et R⁷ représente un atome d'hydrogène ou un groupe méthyle, l'atome d'azote portant une charge positive, ou

blen R⁷ n'est pas présent;

Z5 représente un atome d'hydrogène ou un groupe correspondant à la définition de Z1 et

ou bien Z² et Z⁵ peuvent former, avec l'atome d'azote, un système hétérocyclique comportant 3 à 7 chaînons et contenant éventuellement un autre hétéroatome,

à la condition que, lorsque le sel de formule la n'est pas présent et que R1 représente un atome d'hydrogène ou une charge négative, que R2 représente un atome d'hydrogène et que deux des restes Z1, Z2 et Z3 représentent de l'hydrogène, l'autre reste ne peut être ni un groupe alkyle ni un groupe alcényle contenant plus 35 de 7 atomes de carbone, et

à la condition d'exclure les composés répondant aux formules

2. Sels d'amines selon la revendication 1, répondant à la formule la

Parest # EP 149 480 [file///P-/File-%09/humbers/1000-1989/1230%20Cyteo%20Industries%20Inn/1250-001sWOUS/parents%20and%20npM26cc/st%20to/%20Parents%20Industries%20Inn/1250-001sWOUS/parents%20and%20npM26cc/st%20to/%20Parents%20Industries%20Inn/1250-001sWOUS/parents%20and%20npM26cc/st%20to/%20Parents%20Industries%20Inn/1250-001sWOUS/parents%20and%20npM26cc/st%20to/%20Parents%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Industries%20Indus

dans laquelle x, y, R1, R2, R3, R4 et R5 ont les sens indiqués à la revendication 1. 3. Sels d'amines selon la revendication 1, répondant à la formule lb

dans laquelle x, y, R1, R2, Z1, Z2, Z3 ont les sens indiqués à la revendication 1.

- 4. Sels d'amines selon la revendication 1, dans lesquels R1 représente un groupe méthyle.
- Sels d'amines selon la revendication 1, dans lesquels R², dans la formule la, représente un groupe méthyle, et R³, R⁴ représentent les groupes hydroxyéthyles.
- Sels d'amines selon la revendication 1, dans lesquels R¹ et R² représentent chacun un groupe méthyle.
 Sels d'amines selon la revendication 1, caractérisés en ce qu'en cas de substitution des groupes

R2 représente un atome d'hydrogène ou un groupe méthyle et

p est un nombre entier valant 1 à 10.

5

10

15

20

25

30

35

40

55

εn

65

8. Procédé pour préparer des sels d'amines selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on fait réagir de l'acide méthanephosphonique ou ses esters de formule III

(dans laquelle R² a le sens indique à la revendication 1 et R¹⁰ représente un atome d'hydrogène ou un groupe méthyle) avec une amine de formule IV et/ou V

$$R^{5}-N-R^{3}$$
 $Z^{3}-N-Z^{1}$ R^{4} Z^{2}

(dans lesquelles R3, R4, R5, Z1, Z2 et Z3 ont les sens indiqués à la revendication 1) dans un solvant aqueux ou organique et éventuellement en atmosphère de gaz inerte et en opérant, en cas de besoin, avec chauffage, pour permettre la formation des sels.

- Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que le méthane phosphonate de diméthyle est présent comme composé de formule III, et en ce qu'on conduit la réaction par chauffage à des températures allant jusqu'à 200° C.
- 10. Utilisation de sels d'amines de formule (la) et/ou (lb) selon la revendication 1, comme agent retardant la

Parest # EP 149 480 [file///P-/File-%054]umbers/1000-1989/1230%20Cyte0%50Industries%20Inn/1250-001sWOUS/parents%20and%60npM60dc/st%20to/%20Pare 39 of 41

propagation d'une flamme (agent d'ignifugation) pour des polyuréthannes et des polyisocyanurates.

11. Polyuréthannes ou polyisocyanurates contenant des sels d'amines, à rôle de retard de propagation de flamme ou d'ignifugation, ces sels répondant à la formule la et/ou lb

$$\begin{bmatrix} 0 & \bigcirc & \bigcirc & \\ \square & 0 & \bigcirc & \\ \square & \square & \square & \\ \square & \square & \square & \\ \square & 0 & \bigcirc &$$

dans lesquelles

5

10

15

20

30

35

40

50

55

x et y sont des nombres entiers tels que le nombre des charges négatives est égal au nombre des charges positives, et

25 R1 représente un atome d'hydrogène, un groupe méthyle ou une charge négative;

R2 représente un atome d'hydrogène ou un groupe méthyle;

R3 représente un groupe alkyle en C2 à C4, substitué par 1 à 3 fois par des groupes hydroxyles éventuellement éthérifiés par une chaîne oxyalkylène, chaque atome de carbone ne portant pas plus d'un

R4 et R5 sont identiques ou différents et peuvent avoir le même sens que R3 ou bien représenter un atome d'hydrogène, un groupe alkyle en C₁ à C₄, un groupe phényle, un groupe benzyle ou un groupe phényle ou benzyle (substitué sur le noyau benzénique par un groupe alkyle en C1 à C12, par un groupe hydroxyle éventuellement éthérifié par une chaîne oxyalkylène et/ou par 1 à 3 atomes d'halogène).

ou bien R5 représente un groupe de formule II

$$-R^{6} \frac{\begin{pmatrix} R^{8} \\ K \\ -R^{7} \end{pmatrix}}{\begin{pmatrix} L \\ A^{4} \end{pmatrix}}$$
(11)

45 où R⁶ représente un groupe alkylène en C₂ à C₄, un groupe phénylène, xylylène ou diphénylméthane, ou un groupe de formule

les noyaux aromatiques d'un groupe R6 pouvant éventuellement être substitués par un groupe alkyle en C1 à C12, par un groupe hydroxyle éventuellement éthérifié par une chaîne oxyalkylène, et/ou par 1 à 3 atomes d'halogène, et

R7 représente un atome d'hydrogène ou un groupe méthyle, l'atome d'azote portant une charge positive, ou bien R7 n'est pas présent:

R8 représente un atome d'hydrogène ou a le même sens que R3, et

ou bien R4 et R5 forment, avec l'atome d'azote, un noyau hétérocyclique pentagonal ou hexagonal contenant éventuellement un atome d'oxygène; et

149 480 [file:///P1/File:%09/fumbers/1000-1999/1230%20Cyteo%20Industries%20Ind/1250-0014V/OUS/parents%20and%20ap%20docs%20tor%20Page 40 of 41

Z1, Z² et Z^3 sont identiques ou différents et représentent chacun un atome d'hydrogène, un groupe alkyle en C₁ à C₁₂ ou alcényle en C₃ à C₁₂ ou alcényle en C₃ à C₁₂. Inéaire ou ramifiés, un groupe cycloalkyle en C₄ à C₁₂ un groupe phényle ou naphtyle (éventuellement substitué par un groupe alkyle en C₄ à C₁₁, linéaires ou ramiès, par un groupe alcoxy en C₁ à C₄, par un groupe amino, methylamino, halogèno ou nitro) ou un groupe aralkyle en C, à C₁₁, a C₁₂ con C, à C₁₂, c

ou bien 72 et 23 forment avec l'atome d'azote auquel às sont reliés, un système cyclique triangulaire à heptagonal, saturé ou insaturé, qui contient éventuellement être substitué par un groupe alkyle en C, à C₆, linéaire ou ramifié, par un groupe alcoy en C, à C₆, par un groupe almo, méthylamino, par un groupe aimos méthylamino, par un groupe aimos méthyle en C, à C₆, par de l'halogène ou par un groupe nitro;

ou bien Z1, Z2 et Z3, pris avec l'atome d'azote auquel ils sont reliés, forment un noyau bicyclique comportant 8 à 12 chaînons et contenant éventuellement un autre hétéroatome.

ou bien Z¹ représente un groupe de formule

or blance represente un groupe de formule

10

15

20

25

30

35

40

45

55

60

alkylène représente un groupe ayant 2 à 12 atomes de carbone,

v est nul ou est un nombre entier valant 1 à 5,

 R^{13} représente un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle en C_1 à C_{16} , linéaire ou ramifié, et Z^2 et Z^3 ont le même sens que celui défini ci-dessus

ou bien Z1 représente un groupe de formule

R2 a le sens indiqué ci-dessus et

R9 représente un groupe alkyle en C1 à C12, et

p est un nombre entier valant 1 à 10, de préférence 1 à 4;

ou bien Z³ représente un groupe de formule IIa

$$-z^{4} \frac{\begin{pmatrix} z^{5} \\ N \\ N \end{pmatrix}}{\begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 2^{2} \end{pmatrix}} n$$
 (11a)

50 dans laquelle Z⁴ représente un groupe alkylène en C₂ à C₁₂, un groupe phénylène, xylylène ou diphénylmèthane, ou un groupe de formule

où les noyaux aromatiques d'un groupe \mathbb{Z}^4 peuvent éventuellement être substitués par un groupe alkyle en C_1 à C_{12} , par un groupe hydroxyle et/ou par 1 à 3 atomes d'halogène, et

R⁷ représente un atome d'hydrogène ou un groupe methyle, l'atome d'azote portant une charge positive, ou bien R⁷ n'est pas présent:

Parent 8 EF 149 480 [Berti/Frife %254]umbers/1000-1989/1230%20Cyte0%20Industries%20Ino/1250-6014WOLS/parents%20and%20apl%20docs%20tot%20Pare 81 of 41

 Z^5 représente un atome d'hydrogène ou un groupe correspondant à la définition de Z^1 et n vaut 1 ou 2;

ou bien Z² et Z⁵ peuvent former, avec l'atome d'azote, un système hétérocyclique comportant 3 à 7 chaînons et contenant éventuellement un autre hétéroatome.

à la condition que, lorsque le sel de formule la n'est pas présent et que RI représente un atome d'hydrogène ou une charge négative, que RI représente un atome d'hydrogène et que deux des restes ZI, Z² et Z² représentent de l'hydrogène, l'autre reste ne peut être ni un groupe alkyle ni un groupe alcènyle contenant plus de 7 atomes de carbone, et l'

à la condition d'exclure, pour les polyuréthannes, le composé de formule

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60